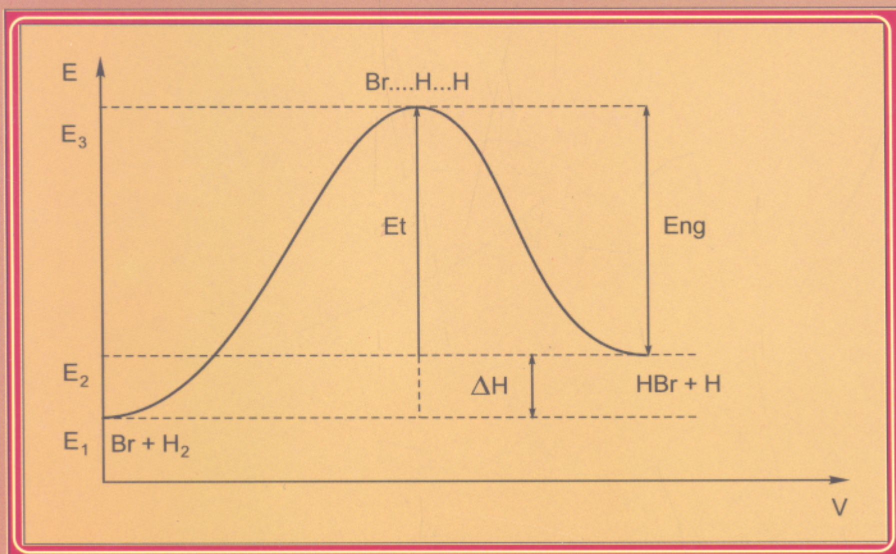
VŨ ĐĂNG ĐỘ

CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

(Dùng cho sinh viên khoa Hoá các trường ĐH Tổng Hợp và Sư Phạm)





NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

VŨ ĐĂNG ĐỘ

CƠ SỞ LÍ THUYẾT
CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

(Dùng cho sinh viên khoa Hoá các trường Đại học Tổng hợp và Sư phạm)

(Tái bản lần thứ bảy, có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

04 – 2008/CXB/237 – 1999/GD Mã số : 7K015h8 – DAI

LỜI NÓI ĐẦU
(cho lần tái bản thứ sáu)

Trải qua 14 năm kể từ khi được xuất bản (1994), cuốn sách "*Cơ sở lí thuyết các quá trình hoá học*" đã được tái bản năm lần nhằm phục vụ yêu cầu rộng rãi của bạn đọc cả nước. Nhà Xuất bản Giáo dục và Tác giả trân trọng cám ơn sự đón nhận thuận lợi đó của đông đảo bạn đọc đối với cuốn sách.

Theo lẽ thường, sau khi xuất bản một thời gian khá dài như vậy, cuốn sách cần được viết lại, cập nhật hoá cả nội dung khoa học và phương thức thể hiện để tạo cho nó một sức sống mới. Nhà Xuất bản và Tác giả ý thức được điều đó. Tuy nhiên, do chưa thể hoàn thành phiên bản mới của cuốn sách, mặt khác, do yêu cầu về tài liệu học tập cho sinh viên trong năm học mới, cho nên trong lần tái bản thứ sáu này chúng tôi vẫn giữ nguyên nội dung và bố cục của cuốn sách như những lần tái bản trước, nhưng có bổ sung và sửa chữa một số chi tiết.

Nhà Xuất bản và tác giả hi vọng rằng cuốn sách vẫn được thụ hưởng sự tín nhiệm của bạn đọc. Chúng tôi sẽ cố gắng hoàn thiện phiên bản mới của cuốn sách để sớm phục vụ đông đảo bạn đọc.

Hà Nội, tháng 8 năm 2007.

Nhà Xuất bản Giáo dục và Tác giả

LỜI NÓI ĐẦU

(của lần xuất bản đầu tiên)

Sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và kĩ thuật đòi hỏi sự phát triển tương ứng của nền giáo dục. Ngay ở các nước đã phát triển, việc cải cách giáo dục cũng vẫn luôn luôn được quan tâm để cho sự nghiệp giáo dục thích ứng tốt hơn với sự phát triển của xã hội và có hiệu quả kinh tế xã hội ngày càng cao.

Từ mấy năm nay nước ta cũng đang thực hiện công cuộc cải cách giáo dục.

Trong cải cách giáo dục nói chung và cải cách giáo dục ở bậc đại học nói riêng, một trong các mục tiêu được đặt ra là hoà nhập hệ thống giáo dục đại học của nước ta với các nước trong khu vực và trên thế giới. Trong những yếu tố tạo nên sự hoà nhập này có lẽ quan trọng hơn cả là sự tương đồng về kiến thức, nghĩa là một sinh viên tốt nghiệp một ngành nghề nào đó của một trường đại học nước ta phải được trang bị một khối lượng kiến thức, một khả năng thực hành, một tầm tri thức tương đương với một sinh viên cùng ngành nghề ở các trường đại học của các nước khác.

Để đạt được mục tiêu này việc đầu tiên phải làm là cải tiến nội dung chương trình, giáo trình, phương pháp giảng dạy. Giáo trình CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC được viết theo tinh thần đó. Nó được dùng chủ yếu cho sinh viên khoa Hoá các trường Đại học Tổng hợp, tuy nhiên nó cũng có thể dùng cho sinh viên của các trường Đại học khác như Sư phạm, Bách khoa, Dược khoa v.v... cũng như cho giáo viên Hoá của các trường Phổ thông trung học và nhiều đối tượng khác.

Giáo trình này được viết theo *chương trình cải cách* đã được Hội đồng khoa học khoa Hoá trường Đại học Tổng hợp Hà Nội thông qua.

Khi viết giáo trình này tác giả đã tham khảo tài liệu của nhiều nước, trong đó có những tài liệu xuất bản gần đây nhất. Tác giả đã cố gắng trình bày tất cả các vấn đề một cách hệ thống, chặt chẽ, có tính định lượng ở mức độ của "Hoá lí – Phần một" trong hệ thống chương trình của các môn Hoá ở khoa Hoá trường Đại học Tổng hợp. Trong mỗi chương đều có các ví dụ áp dụng, và cuối mỗi chương đều có các bài tập với mức độ khác nhau để sinh viên có dịp vận dụng các kiến thức đã học và có cơ hội thể hiện khả năng sáng tạo của mình.

Dù đã hết sức cố gắng, tác giả tin rằng cuốn sách vẫn còn nhiều thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp và phê bình của đồng nghiệp và bạn đọc.

Cuối cùng tác giả chân thành cám ơn PGS. PTS. Vũ Ngọc Ban, PGS. Hoàng Nhâm, PGS. PTS. Lê Chí Kiên, GS. PTS. Trần Văn Nhân, PTS. Nguyễn Việt Huyến đã đọc và cho những nhận xét quý báu về nội dung cuốn sách.

Tác giả cũng cảm ơn PTS. Triệu Thị Nguyệt đã kiểm tra bản thảo lần cuối và giúp sửa chữa nhiều lỗi kĩ thuật.

Hà Nội, ngày 20 tháng 5 năm 1993.

TÁC GIẢ

Chương I

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ SỞ CỦA HOÁ HỌC

1.1. CÁC ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC

Trong lịch sử phát triển của hoá học, các định luật *bảo toàn khối lượng* (Lavoisier, 1743 – 1794), *thành phần không đổi* (Proust J. L. 1754 – 1826), *tỉ lệ bội* (Dalton. J, 1766 – 1844), *tỉ lệ thể tích* (Gay – Lussac, 1778 – 1850) và *Avogadro* (1776 – 1850) được xem là các định luật cơ bản của hoá học vì chúng đặt cơ sở cho sự hình thành học thuyết nguyên tử – phân tử, cơ sở của hoá học hiện đại, và là cơ sở cho những tính toán định lượng trong hoá học.

1.1.1. Định luật bảo toàn khối lượng

– *Định luật :* Khối lượng của các sản phẩm phản ứng bằng khối lượng của các chất tham gia phản ứng.

– *Nhận xét :* Theo vật lí học hiện đại, định luật bảo toàn khối lượng chỉ hoàn toàn đúng khi các phản ứng hoá học không kèm theo hiệu ứng nhiệt. Trong trường hợp ngược lại, khi phản ứng giải phóng hay hấp thụ một lượng nhiệt Q, khối lượng của hỗn hợp phản ứng phải giảm hay tăng một lượng Δm thoả mãn định luật Einstein (Anhxtanh) :

$$Q = \Delta m \cdot c^2$$

với c là tốc độ ánh sáng.

Tuy nhiên, do hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học chỉ vào khoảng 10^2 kJ/mol, sự thay đổi khối lượng tương ứng là :

$$\Delta m = Q/c^2 = 10^2 \cdot 10^3 : (3 \cdot 10^8)^2 \approx 10^{-11} kg.$$

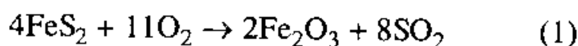
Vì sự thay đổi khối lượng là rất bé, có thể bỏ qua, trong hoá học người ta vẫn chấp nhận định luật bảo toàn khối lượng.

– *Ứng dụng :*

a) Cân bằng các phương trình hoá học : Sự bảo toàn khối lượng chứng tỏ trong phản ứng hoá học chỉ xảy ra sự đổi chỗ của các nguyên tử từ phân tử này sang phân tử khác. Nói cách khác, trong phản ứng hoá học số nguyên tử của mỗi nguyên tố được bảo toàn. Do đó, số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở hai vế của phương trình phản ứng hoá học phải bằng nhau.

b) Tính khối lượng của các chất tham gia phản ứng và các sản phẩm phản ứng theo quy tắc tỉ lệ thuận dựa theo phương trình phản ứng.

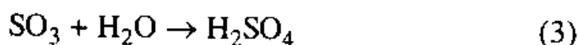
Ví dụ : Quá trình điều chế H_2SO_4 được thực hiện qua các phản ứng sau :



$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (1)$$



$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad (2)$$

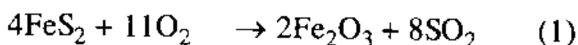


$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (3)$$

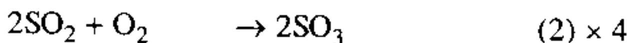
Có thể điều chế được bao nhiêu kg H_2SO_4 nguyên chất từ 1kg pirit (FeS_2) nguyên chất ?

Giải :

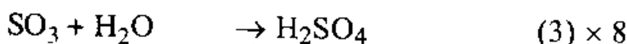
Cách 1 : Tìm phương trình phản ứng tổng cộng bằng cách nhân (2) với 4 và nhân (3) với 8 :



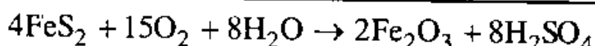
$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (1)$$



$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad (2) \times 4$$

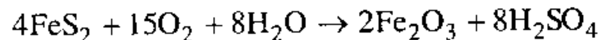


$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (3) \times 8$$



$$4FeS_2 + 15O_2 + 8H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4$$

Từ phương trình phản ứng tổng cộng thu được, ta có :



$$4FeS_2 + 15O_2 + 8H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4$$

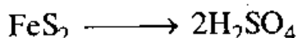
4.120g 8.98g

1000g xg ?

$$x = \frac{1000.8.98}{4.120} = 1630\,g \text{ hay } 1,63 \text{ kg.}$$

Như vậy, từ 1 kg pirit sắt có thể điều chế được 1, 63 kg H_2SO_4 nguyên chất.

Cách 2 : Vận dụng định luật bảo toàn khối lượng dưới dạng bảo toàn số nguyên tử của mỗi nguyên tố. Trong quá trình phản ứng, lưu huỳnh trong pirit sắt chuyển sang H_2SO_4. Theo định luật bảo toàn số nguyên tử, từ 1 phân tử FeS_2, phải thu được 2 phân tử H_2SO_4 :



$$FeS_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$$

120g 2.98g

1000g x g?

$$x = \frac{1000\ .\ 2\ .\ 98}{120} = 1630\,g \text{ hay } 1,63 \text{ kg.}$$

Cách giải này áp dụng thuận lợi cho các trường hợp không biết các phản ứng trung gian.

1.1.2. Định luật thành phần không đổi

– *Định luật* : Một hợp chất, dù điều chế bằng cách nào cũng luôn luôn có thành phần không đổi.

– *Ví dụ :* Nước, dù điều chế bằng các phản ứng khác nhau như :

Đốt hiđro trong oxi,

Đốt hiđrocacbon trong oxi (hay trong không khí),

Phản ứng giữa một axit và một bazơ,

Khử đồng oxit bằng hiđro v.v...

luôn luôn có tỉ lệ :

Khối lượng hiđro : khối lượng oxi = 1 : 8.

– *Ứng dụng :* Mỗi hợp chất được đặc trưng bằng một công thức hoá học.

– *Nhận xét :* Định luật thanh phần không đổi chỉ hoàn toàn đúng đối với các chất khí và chất lỏng khối lượng phân tử thấp. Đối với các chất rắn, do những khuyết tật của mạng tinh thể, thành phần của hợp chất thường không ứng đúng với công thức hoá học. Ví dụ, sắt sunfua điều chế bằng các phương pháp khác nhau có thành phần $Fe_{1-x}S$, với x dao động từ 0 đến 0,005 ; trong titan oxit điều chế bằng các phương pháp khác nhau, tỉ lệ O : Ti dao động từ 0,58 đến 1,33. Điều tương tự cũng xảy ra đối với các polime. Các phân tử của 1 polime có thể chứa số monome khác nhau. Ví dụ : polietilen $(C_2H_4)_n$ có $n = 10^3 \div 10^6$

1.1.3. Định luật tỉ lệ bội

– *Định luật :* Nếu hai nguyên tố tạo thành với nhau một số hợp chất hoá học thì những phần khối lượng của nguyên tố này kết hợp với cùng một khối lượng của nguyên tố kia sẽ tỉ lệ với nhau như tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.

– *Ví dụ :* Nitơ và oxi tạo thành với nhau các oxit : N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_3 ; N_2O_5. Các khối lượng của oxi kết hợp với cùng một khối lượng của nitơ, ví dụ 7g, sẽ là :

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
4g	8g	12g	16g	20g

4 : 8 : 12 : 16 : 20 = <u>1 : 2 : 3 : 4 : 5</u>

tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.

1.1.4. Định luật tỉ lệ thể tích

– *Định luật :* Ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, thể tích của các khí phản ứng với nhau, cũng như thể tích của các khí tạo thành trong phản ứng, tỉ lệ với nhau như tỉ lệ của các số nguyên đơn giản.

– *Ví dụ :*

a) Trong phản ứng : hiđro + clo ⟶ hiđroclorua

1V 1V 2V



$$V_{H_2} : V_{Cl_2} : V_{HCl} = 1 : 1 : 2$$

b) Trong phản ứng : nitơ + hiđro ⟶ amoniac

1V 3V 2V

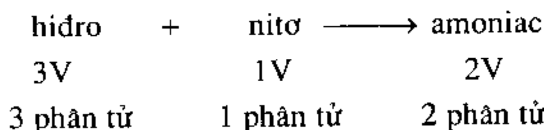


$$V_{N_2} : V_{H_2} : V_{NH_3} = 1 : 3 : 2$$

1.1.5. Định luật Avogadro (Avôgađrô)

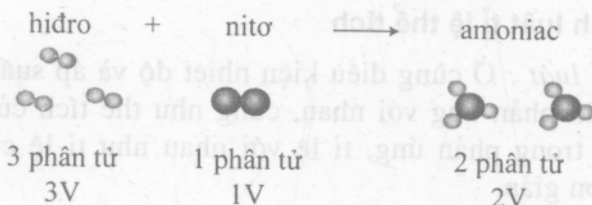
– Để giải thích định luật tỉ lệ thể tích Gay– Lussac, Avogadro đã đưa ra một giả thuyết, sau này trở thành định luật, là : *ở cùng một điều kiện nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của các khí đều chứa cùng một số phân tử.*

– *Áp dụng để giải thích,* ví dụ, phản ứng giữa nitơ và hiđro (b). Vì ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất các thể tích bằng nhau của các khí chứa cùng một số phân tử, cho nên tỉ lệ thể tích của các chất khí cũng chính là tỉ lệ phân tử :



hiđro	+	nitơ ⟶	amoniac
3V		1V	2V
3 phân tử		1 phân tử	2 phân tử

Nếu giả thiết rằng các phân tử hiđro và nitơ (các đơn chất khí) là những phân tử lưỡng nguyên tử, còn phân tử amoniac được tạo thành do sự kết hợp 1 nguyên tử nitơ và 3 nguyên tử hiđro, ta có :



Định luật Gay – Lussac được giải thích một cách thoả đáng.

– *Hệ quả* : Từ định luật Avogadro suy ra :

+ Phân tử của hầu hết các đơn chất khí đều chứa 2 nguyên tử, trừ ozon (O_3) và các khí trơ (đơn nguyên tử).

+ Thể tích mol của các khí ở điều kiện tiêu chuẩn

(P_o = 101325 Pa = 1,013 bar = 1 atm ; T_o = 273K) là

$V_o = 22,4 \cdot 10^{-3}\ m^3$.

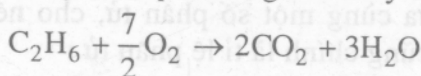
+ Số phân tử chứa trong 1 mol chất được gọi là số Avogadro

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

+ Tính thể tích của các khí tham gia phản ứng và các sản phẩm khí tạo thành sau phản ứng theo quy tắc tam suất.

Ví dụ : Tính thể tích không khí cần để đốt cháy hoàn toàn 10 lít etan, biết rằng không khí chứa 20 phần trăm oxi về thể tích. Thể tích các khí được đo ở cùng T và P.

Giải : Phương trình phản ứng đốt cháy etan :



$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

$$1V \qquad \frac{7}{2}V$$

10 lít   x lít?

$$x = \frac{10\text{lít} \cdot \frac{7}{2}V}{1V} = 35\text{lít}$$

Thể tích không khí V_{kk} = 35. 100 : 20 = 175 lít.

1.2. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI KHÍ

1.2.1. Phương trình trạng thái của khí lí tưởng

Những nghiên cứu về tính chất của các chất khí cho thấy rằng ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao (so với nhiệt độ và áp suất thường), phần lớn các khí tuân theo một hệ thức gọi là *phương trình trạng thái của khí lí tưởng :*

$$PV = nRT$$

với P : áp suất của khí,

V : thể tích của khí,

n : số mol khí,

T : nhiệt độ tuyệt đối,

R : hằng số, gọi là *hằng số khí.*

Các khí có tính chất thoả mãn phương trình này được gọi là *khí lí tưởng* (thể tích thực của phân tử bằng không, giữa các phân tử không có tương tác).

Nhận xét :

– Từ PV = nRT, với n mol khí xác định :

a) Khi T = const thì PV = const. Đó là nội dung của định luật Boyle (Bôilơ)

b) Khi P = const thì V/T = nR/P = const, hay $V_1/T_1 = V_2/T_2$. Đó là nội dung của định luật Charles (Saclơ).

c) Khi V = const thì P/T = nR/V = const, hay $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Đó là nội dung của định luật Gay – Lussac.

Như vậy các định luật Boyle (Bôilơ), Charles và Gay – Lussac là những trường hợp riêng của một định luật chung được biểu diễn bằng phương trình trạng thái của khí lí tưởng.

– Khi n = 1, PV = RT hay PV/T = R = const. Để tính giá trị của hằng số khí R người ta có thể lấy các giá trị P, V, T tương

ứng ở một điều kiện nào đó. Thường người ta lấy các giá trị ở điều kiện tiêu chuẩn.

$P_o = 101325$ Pa, $V_o = 22,4.\ 10^{-3}m^3$, $T_o = 273,\ 15K$, khi đó

$$R = \frac{101325N/m^2.22,4141.10^{-3}m^3}{273,15K} = 8,314J/mol.K$$

Chú ý : Giá trị của R phụ thuộc vào các đơn vị tương ứng của áp suất và thể tích :

– Khi P biểu diễn bằng atm, V biểu diễn bằng lít,

P = 0,082 *l* . atm/mol. K

– Khi P biểu diễn bằng mmHg, V biểu diễn bằng ml,

R = 62400 mmHg . ml/mol. K.

Trong thực tế người ta còn hay dùng một đơn vị khác của R là cal/mol. K, khi đó R = 1,987 cal/mol. K.

1.2.2. Phương trình trạng thái của khí thực

Vì các phân tử khí thực có thể tích khác không, giữa các phân tử khí thực có tương tác, cho nên để mô tả tính chất của các khí thực bằng một phương trình trạng thái có dạng tương tự phương trình trạng thái của khí lí tưởng người ta phải đưa thêm vào các số hạng bổ chính, đặc trưng cho hai yếu tố này. Hệ thức thoả mãn điều kiện này là phương trình Van der Waals (VanđecVan) :

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

Trong đó :

a là hằng số đặc trưng cho tương tác giữa các phân tử ;

b là hằng số đặc trưng cho kích thước của các phân tử.

Bảng 1.1 cho các giá trị của a và b đối với một số khí thực.

Bảng 1.1. **Các giá trị a và b của một số khí thực**

Khí	He	Ne	Ar	H_2	N_2	O_2
a	0,0341	0,211	1,35	0,244	1,39	1,36
b	0,0237	0,0171	0,0322	0,0266	0,0391	0,0318
Khí	Cl_2	CO	CO_2	N_2	CH_4	NH_3
a	6,94	1,49	3,59	3,78	2,25	4,17
b	0,0562	0,0399	0,0427	0,0441	0,0428	0,0371

Ghi chú : Thứ nguyên của a : l^2 . atm . mol^{-2}, b : l . mol^{-1}.

Tuy nhiên, trong những tính toán gần đúng ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao, người ta vẫn áp dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng cho các khí thực.

1.2.3. Khái niệm về áp suất riêng

Khi có một hỗn hợp gồm các khí lí tưởng, trong đó số mol của một khí i nào đó là n. Tổng số mol khí của hỗn hợp sẽ là :

$$n = \sum_{i=1}^{k} n_i$$

Gọi thể tích của hỗn hợp là V, áp suất của hỗn hợp là P, thì :

$$PV = nRT = \sum n_i RT \longrightarrow P = \sum n_i . RT/V$$

Áp suất riêng của khí i trong hỗn hợp là :

$$P_i = n_i RT/V$$

Từ đây ta có : $\dfrac{P_i}{P} = \dfrac{n_i RT/V}{\sum n_i RT/V}$

hay $P_i = \dfrac{n_i}{\sum n_i}.P$

Đại lượng $n_i : \sum n_i$, kí hiệu x_i, được gọi là *phần mol của khí* i trong hỗn hợp. Ta nói : *Áp suất riêng của một khí tỉ lệ với phần mol của nó trong hỗn hợp*

$$P_i = x_i \, . \, P$$

1.3. KHÁI NIỆM VỀ ĐƯƠNG LƯỢNG

1.3.1. Đương lượng của các nguyên tố

Khi phân tích các phản ứng hoá học, dễ dàng thấy rằng các chất tác dụng với nhau theo những quan hệ định lượng hoàn toàn xác định. Ví dụ : 1,008g (thường lấy tròn là 1g) hiđro kết hợp với (hay thay thế cho, hay được thay thế bằng) 35,5g clo, 8g oxi, 23g natri v.v... Các khối lượng, 1,008g hiđro, 35,5g clo, 8g oxi, 23g natri là tương đương với nhau trong các phản ứng hoá học kết hợp hay thay thế. Chúng được gọi là các khối lượng tương đương hay đương lượng.

Dễ dàng thấy rằng các quan hệ về khối lượng này không phụ thuộc vào đơn vị khối lượng được dùng, dù đó là đơn vị khối lượng nguyên tử, gam, kilogam, hay tấn. Vì vậy, một cách khái quát người ta định nghĩa :

Đương lượng của một nguyên tố là số phần khối lượng của nguyên tố đó kết hợp hay thay thế 1,008 phần khối lượng hiđro trong các phản ứng hoá học.

Trong định nghĩa này các chữ "kết hợp" và "thay thế" được hiểu theo nghĩa rộng, nghĩa là sự kết hợp hay thay thế có thể là trực tiếp hay gián tiếp. Như vậy, đương lượng của clo là 35,5 ; của natri là 23 ; của oxi là 8 ; còn của hiđro là 1,008.

Nhận xét :

– Theo định nghĩa trên, đương lượng là một đại lượng không có thứ nguyên. Trong thực tế hoá học người ta thường *dùng đương lượng gam*, với quy ước :

Đương lượng gam của một chất là khối lượng của chất đó biểu diễn bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.

Như vậy, 1 đương lượng gam hiđro là 1,008g, 1 đương lượng gam natri là 23g, 1 đương lượng gam clo là 35,5g v.v...

– Nếu so sánh đương lượng của các nguyên tố với khối lượng nguyên tử (KLNT) của chúng, ta thấy :

Đương lượng của hiđro = 1,008 = KLNT của hiđro : 1,

" " " natri = 23,0 = KLNT của natri : 1,

" " " clo = 35,5 = KLNT của clo : 1,

" " " oxi = 8 = KLNT của oxi : 2,

ở đây, 1 là hoá trị của H, Na, Cl, còn 2 là hoá trị của oxi. Một cách khái quát : *Đương lượng của một nguyên tố bằng KLNT của nguyên tố đó chia cho hoá trị của nó*

$$ĐL = A/n$$

Ở đây ĐL : đương lượng,

A : khối lượng nguyên tử,

n : hoá trị của nguyên tố trong trường hợp được xét.

Từ đây thấy rõ ý nghĩa hoá học của khái niệm đương lượng trong các phản ứng hoá học, các nguyên tố kết hợp với nhau (hay thay thế cho nhau) theo quy luật về hoá trị. Các quan hệ về khối lượng chính là hệ quả của các quan hệ về hoá trị.

Khi một nguyên tố có thể thể hiện nhiều hoá trị khác nhau thì nó cũng có thể có nhiều giá trị đương lượng khác nhau. Ví dụ :

Trong FeO đương lượng của sắt 56/2 = 28 ;

Trong Fe_2O_3 đương lượng của sắt là 56/3 = 18,67.

1.3.2. Đương lượng của các hợp chất

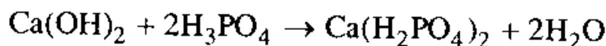
Khái niệm đương lượng cũng được áp dụng cho các hợp chất. Dựa theo định nghĩa của đương lượng và các quan hệ phản ứng, dễ dàng xác định được đương lượng của các hợp chất :

a) Trong các phản ứng trao đổi :

– Đương lượng của axit H_nX bằng khối lượng phân tử của axit chia cho số proton trao đổi.

– Đương lượng của bazơ $M(OH)_n$ bằng khối lượng phân tử của bazơ chia cho số nhóm hiđroxyl trao đổi.

Ví dụ : trong phản ứng :



$$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$$

Mỗi phân tử H_2PO_4 chỉ trao đổi 1 proton, do đó $ĐL_{H_3PO_4} = 98/1 = 98$. Mỗi phân tử $Ca(OH)_2$ trao đổi 2 nhóm hiđroxyl, do đó :

$$ĐL_{Ca(OH)_2} = 74/2 = 37$$

– Đương lượng của muối M_pX_q bằng khối lượng phân tử của muối chia cho tổng số điện tích dương của các ion kim loại (hay tổng số điện tích âm của các gốc axit).

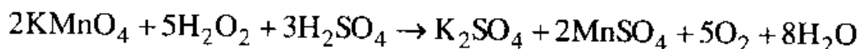
b) Trong các phản ứng oxi hoá – khử :

Cơ sở của phản ứng oxi hoá – khử là sự trao đổi electron. Chất khử cho electron còn chất oxi hoá nhận electron. Điều kiện cơ bản là số electron mà chất khử cho bằng số electron mà chất oxi hoá nhận.

Mặt khác trong các phản ứng oxi hoá – khử, một nguyên tử hiđro cho hay nhận 1 electron. Do đó, nếu trong phản ứng, một chất trao đổi (cho hay nhận) n electron thì đương lượng của nó trong phản ứng đó là :

$$ĐL = KLPT/n$$

Ví dụ, trong phản ứng :



$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

$$ĐL_{KMnO_4} = KLPT/5 = 158/5 = 31,6$$

$$ĐL_{H_2O_2} = KLPT/2 = 34/2 = 17.$$

1.3.3. Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng được biểu diễn bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch. Kí hiệu là N.

Cách biểu diễn nồng độ này được sử dụng rộng rãi trong các *phép phân tích chuẩn độ.*

Ví dụ : Xác định nồng độ của một dung dịch NaOH, biết rằng để trung hoà V_1 ml dung dịch này người ta phải dùng V_2 ml dung dịch HCl nồng độ N_2.

Giải :

Gọi nồng độ (đương lượng) của dung dịch NaOH là N_1.

Số đương lượng gam NaOH có trong V_1 ml dung dịch là :

$$V_1 . N_1 /1000$$

Số đương lượng gam HCl có trong V_2 ml dung dịch đã dùng là :

$$V_2 . N_2/1000$$

Khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau (trung hoà) số đương lượng gam của hai chất bằng nhau, ta có :

$$V_1 . N_1/1000 = V_2 . N_2/1000$$

hay $V_1 . N_1 = V_2 . N_2$

Do đó $N_1 = V_2 . N_2 /V_1$

Công thức $V_1 . N_1 = V_2 . N_2$ được áp dụng cho tất cả các phép chuẩn độ.

Bài tập

1. 6,20g một hợp chất được đốt cháy trong dòng khí clo, sản phẩm thu được gồm : 21,9g HCl ; 30,8g CCl_4 ; 10,3g SCl_2. Biết rằng hợp chất chỉ chứa C, H và S. Xác định công thức đơn giản nhất của hợp chất đó.

2. Khi đun nóng 0,435g MnO_2 người ta thấy có oxi thoát ra và tạo thành 0,382g một oxit mới. Xác định công thức của oxit này. Viết phương trình của phản ứng đã xảy ra.

3. 1,00g oxit uran tác dụng với flo tạo thành 1,254g UF_6 và giải phóng ra oxi. Xác định công thức phân tử của oxit và viết phương trình của phản ứng đã xảy ra.

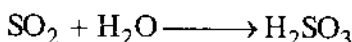
4. 0,222g florua của nguyên tố đất hiếm X phản ứng với oxi tạo thành 0,189g X_2O_3. Xác định khối lượng nguyên tử của X. Đó là nguyên tử nào?

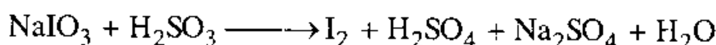
5. Một hỗn hợp gồm 100g nguyên tố X (khối lượng nguyên tử 60) và 100g nguyên tố Y (khối lượng nguyên tử 90) được đun nóng cho đến khi tạo thành hợp chất XY_2 và một trong hai nguyên tố đã phản ứng hoàn toàn. Tính lượng XY_2 được tạo thành và khối lượng các nguyên tố còn lại trong phản ứng.

6. Trong quá trình luyện kim để điều chế kẽm, quặng kẽm sunfua ZnS được nung trong không khí để chuyển thành kẽm oxit ZnO, sau đó người ta khử ZnO bằng than cốc để thu kẽm kim loại. Tính lượng kẽm có độ tinh khiết 99,5% thu được từ 1 tấn quặng chứa 75,0% ZnS.

7. Để điều chế iot từ natri iođat và lưu huỳnh người ta dùng các phản ứng sau :

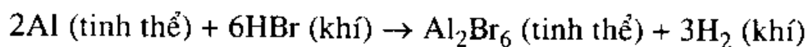

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$


$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$


$$NaIO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow I_2 + H_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Xác định lượng iot có thể thu được khi dùng 1kg lưu huỳnh nếu hiệu suất phản ứng là 90%.

8. Điền vào các chỗ trống trong sơ đồ phản ứng sau :


2Al (tinh thể) + 6HBr (khí) $\rightarrow$ Al_2Br_6 (tinh thể) + $3H_2$ (khí)


2 mol + ? $\rightarrow$? + ?


2.27g + ? $\rightarrow$? + ?


54 đơn vị ng. tử + ? $\rightarrow$? + ?


$2.6,023.10^{23}$ NT + ? $\rightarrow$? + ?

9. Một nhà hoá học đã xác định khối lượng phân tử và thành phần của 4 hợp chất khí bậc hai của nguyên tố X. Ông đã ghi các dữ kiện phân tích vào các tờ giấy riêng, nhưng do sơ xuất không ghi rõ tờ nào thuộc hợp chất nào. Các khối lượng phân tử xác định được là 20, 54, 68 và 71. Các dữ kiện phân tích là 29,6 %O ; 19,6% N ; 16,1% B và 5% H. Trên cơ sở các dữ kiện này anh (hay chị) hãy xác định xem X là nguyên tố nào ?

10. Nhiệt đốt cháy của CH_4 và C_2H_6 tương ứng bằng 890,35 và 1559,88 kJ/mol. Trong kĩ thuật phẩm chất của một nhiên liệu được đánh giá bằng lượng nhiệt giải phóng bởi 1 kg hỗn hợp cháy. Như vậy, chất nào sẽ là nhiên liệu tốt hơn khi :

a) oxi được lấy từ môi trường bên ngoài ;

b) oxi được dự trữ cùng chất cháy (ví dụ trong tên lửa) ?

11. Điền các số liệu vào chỗ trống : 1,12*l* CH_4 cháy trong....... *l* oxi, tạo thành..........g cacbon đioxit. Trong 1,12*l* CH_4 chứa .... mol CH_4, và từ đó có thể thu được .... nguyên tử cacbon. Các thể tích được đo ở điều kiện tiêu chuẩn.

12. a) Ở nhiệt độ và áp suất như nhau 2g hiđro hay 14g nitơ có thể tích lớn hơn ?

b) Ở cùng áp suất và cùng thể tích 4g oxi hay 4g CO_2 có nhiệt độ cao hơn ?

c) Người ta cho một thể tích xác định khí oxi đi qua rượu, sau đó đo thể tích ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Thể tích đo được sẽ lớn hơn, bằng hay bé hơn thể tích oxi ban đầu ? Tại sao ?

13. Sự thay đổi áp suất khí quyển theo độ cao được biểu diễn bằng công thức :

$$\ln = \frac{P}{P_o} = \frac{-gMh}{RT}$$

Với P_o – áp suất khí quyển trên mặt đất (h = 0), P – áp suất ở độ cao h, g – gia tốc trọng trường, M – khối lượng phân tử trung bình của không khí ($\overline{M} = 29$), R – hằng số khí, T – nhiệt độ tuyệt đối).

Tính áp suất của khí quyển ở 300K, ở độ cao 6000m.

14. Một hợp chất khí chứa cacbon, hiđro và clo. Người ta đo sự thay đổi khối lượng riêng của nó theo áp suất ở 27°C và thu được kết quả sau :

Áp suất P, (Pa) :	101325	50662,5	25331,25
klr, d (kg/m^3) :	2,1043	1,0382	0,5154

Xác định khối lượng phân tử và công thức phân tử của hợp chất khí.

15. Từ các dữ kiện sau hãy xác định khối lượng nguyên tử của các nguyên tố khi biết khối lượng nguyên tử của H bằng 1. Khối lượng riêng được đo ở T = 273K :

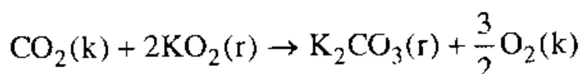
Khí	P, (Pa)	d, (kg/m^3)
a) H_xBr :	101325,0	3,6444
	67553,4	2,4220
	33771,6	1,2074
b) CH_x :	25331,3	0,1893
	50662,5	0,35808
	75993,8	0,53745
	101325,0	0,71707
c) N_x :	P, (Pa)	d, g/l
	33770,6	0,41667
	67554,4	0,83348
	101325,0	1,25036

16. Xác định công thức phân tử của một hiđrocacbon khí, biết rằng để đốt 1 thể tích khí này phải dùng đến 5 thể tích khí oxi, và khi đốt 1 thể tích khí này bằng clo (sản phẩm là cacbon và HCl) thì phải dùng 4 thể tích khí clo. Các thể tích được đo ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất.

17. Cho 4,2g sắt vào 60 ml dung dịch HCl 9,5M. Xác định thể tích của khí thoát ra ở 303K nếu áp suất lúc đó là 106657,9Pa.

18. Một chất khí không chứa oxi được đốt bằng oxi. Khi đó tạo thành 2,2g CO_2 ; 2,25g H_2O và 1,26 l NO_2. Thể tích khí được đo ở 298K và 97992Pa. Xác định công thức đơn giản nhất của chất khí đó.

19. Trung bình một ngày 1 người sử dụng 17 kg không khí để thở. Không khí dùng để thở có thể chứa 1% CO_2. Giả sử trong hệ thống khôi phục không khí của một tàu vũ trụ người ta dùng phản ứng :



$$CO_2(k) + 2KO_2(r) \rightarrow K_2CO_3(r) + \frac{3}{2}O_2(k)$$

Tính lượng KO_2 phải mang trên tàu cho 1 chuyến bay 10 ngày.

20. Xác định đương lượng của kim loại và của lưu huỳnh nếu 3,24g kim loại tạo thành 3,48g oxit và 3,72g sunfua. Biết đương lượng của oxi bằng 8.

21. Asen tạo thành hai oxit, trong đó một oxit chứa 65,2% As, oxit thứ hai chứa 75% As. Biết đương lượng của oxi bằng 8. Xác định các đương lượng của asen.

Chương II
CHIỀU HƯỚNG VÀ MỨC ĐỘ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC. CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC HOÁ HỌC

2.1. KHÁI NIỆM CHUNG

2.1.1. Đối tượng của nhiệt động học hoá học

Muốn thực hiện một phản ứng hoá học, cần biết :

– Trong điều kiện nào thì phản ứng đó xảy ra và xảy ra đến mức độ nào ?

– Phản ứng xảy ra như thế nào ? Nhanh hay chậm ? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng ?

Khi trả lời được hai câu hỏi này, người ta có thể điều khiển được phản ứng, tìm được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng, nhằm đạt hiệu quả cao nhất.

Câu hỏi thứ nhất là đối tượng của *nhiệt động học hoá học*, còn câu hỏi thứ hai là đối tượng của *động hoá học*.

Trong chương này chúng ta nghiên cứu những cơ sở của nhiệt động học. Những cơ sở của động hoá học sẽ được xét trong chương IV.

Nhiệt động học là bộ phận của vật lí học, nghiên cứu các hiện tượng cơ và nhiệt, còn *nhiệt động học hoá học* là bộ phận của nhiệt động học nghiên cứu những quan hệ năng lượng trong các quá trình hoá học.

Nhiệt động học được xây dựng trên cơ sở của 4 nguyên lí là *nguyên lí không, nguyên lí 1, nguyên lí 2 và nguyên lí 3*. Các nguyên lí này là những quy luật chung nhất được rút ra từ việc quan sát thế giới tự nhiên. Chúng được thừa nhận như những tiên đề. Do đó, phương pháp nghiên cứu nhiệt động học là thừa nhận các nguyên lí này, rồi từ đó rút ra các hệ quả bằng những suy luận lôgic. Tính đúng đắn của các kết luận rút ra được kiểm chứng bằng thực nghiệm hay bằng những quan sát thực tế khác.

Trong số 4 nguyên lí của nhiệt động học thì nguyên lí 1 và nguyên lí 2 là quan trọng hơn cả, vì phần lớn các kết luận quan trọng và có ứng dụng rộng rãi đều được rút ra từ hai nguyên lí này.

(Nguyên lí không khẳng định : nếu hai vật cùng ở trạng thái cân bằng nhiệt với một vật thứ ba thì chúng cũng ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau, nghĩa là cả ba vật ở cùng nhiệt độ. Nguyên lí 3 đề cập đến entropi tuyệt đối, sẽ được xét ở cuối chương).

2.1.2. Một số định nghĩa và khái niệm cơ bản trong nhiệt động học

Khi nghiên cứu nhiệt động học người ta thường gặp các khái niệm như :

– *Hệ :* Hệ là đối tượng cần nghiên cứu các tính chất nhiệt động học. Đi kèm với khái niệm hệ là khái niệm *môi trường xung quanh*, là toàn bộ phần còn lại của vũ trụ bao quanh hệ. Hệ được phân cách với môi trường xung quanh bằng một mặt thực hay tưởng tượng.

Ví dụ : n mol không khí chứa trong một xilanh có gắn một pittông di động (xem hình bên) là một hệ. Tất cả phần còn lại của vũ trụ, kể cả vỏ xilanh và pit tông, là môi trường xung quanh của hệ này :



Hệ + Môi trường xung quanh = Vũ trụ

Người ta phân biệt :

+ *Hệ hở* là hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

+ *Hệ kín* là hệ không có sự trao đổi chất mà chỉ có sự trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh.

+ *Hệ cô lập* là hệ không trao đổi cả chất và cả năng lượng với môi trường xung quanh.

– *Trạng thái* (hay *trạng thái vĩ mô*) của một hệ được xác định bởi một tập hợp các giá trị của các thông số như nhiệt độ T, áp suất P, phần mol x_i của mỗi chất trong hệ v.v... Các thông số này được gọi là các *thông số trạng thái*. Các thông số này không phải là độc lập với nhau mà liên hệ với nhau bằng các *phương trình trạng thái*, ví dụ : giữa số mol khí n, nhiệt độ T và áp suất P của một hệ khí (giả sử là khí lí tưởng) có mối liên hệ chặt chẽ, được biểu diễn bằng phương trình trạng thái của khí lí tưởng PV = nRT (xem mục 2.1.)

Người ta phân biệt *trạng thái vĩ mô*, đặc trưng bởi các tính chất chung của một tập hợp rất lớn các phần tử, với *trạng thái vĩ mô*, có tính đến các tính chất của từng phân tử riêng lẻ trong hệ. Nhiệt động học chỉ nghiên cứu các trạng thái vĩ mô.

– Khi một hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác người ta nói hệ thực hiện một *quá trình*. Quá trình chuyển biến được gọi là thuận nghịch nếu nó có thể xảy ra theo hai chiều ngược nhau và tương đối chậm, sao cho ở mỗi thời điểm người ta có thể biết được trạng thái của hệ. Quá trình thuận và quá trình nghịch đi theo cùng một con đường và do đo hệ không gây ra một biến đổi nào trong môi trường xung quanh. Những quá trình biến đổi không tuân theo các điều kiện này được gọi là *bất thuận nghịch* hay *một chiều*. Tất cả các quá trình tự diễn biến trong tự nhiên đều là bất thuận nghịch. Do đó các quá trình bất thuận nghịch còn được gọi là *quá trình tự diễn biến*.

2.1.3. Hệ thống đơn vị quốc tế SI

Khi nghiên cứu nhiệt động học chúng ta gặp các đại lượng vật lí khác nhau như công, nhiệt, áp suất v.v... và phải tiến hành tính toán tren các đại lượng này. Muốn tính toán đúng phải sử dụng đúng đơn vị của các đại lượng tương ứng. Do những nguyên nhân lịch sử, một đại lượng có thể được biểu diễn bằng các đơn vị khác nhau, chẳng hạn công (năng lượng) có thể được biểu diễn bằng ec (erg), Jun, calo, ... Điều này gây khó khăn cho việc giao lưu thông tin khoa học. Vì vậy, năm 1960, tại hội nghị quốc tế về cân và đo, người ta đã thống nhất dùng một hệ đơn vị chung, gọi là *hệ thống đơn vị quốc tế*, viết tắt là SI, từ chữ Pháp Système International.

Như đã biết, tất cả các đại lượng vật lí đều là dẫn suất từ một số đại lượng cơ bản là chiều dài, khối lượng, thời gian, nhiệt độ, cường độ ánh sáng, cường độ dòng điện... Do đó, sau khi quy ước đơn vị cho các đại lượng cơ bản, người ta dễ dàng tìm ra đơn vị tương ứng cho các đại lượng dẫn xuất trên cơ sở các hệ thức vật lí đã biết.

Bảy đơn vị cơ bản của SI là :		*Kí hiệu*
1) Chiều dài :	*mét*	m
2) Khối lượng :	*kilogam*	kg
3) Thời gian :	*giây*	s
4) Cường độ, dòng điện :	*Ampe*	A
5) Nhiệt độ :	*Kenvin*	K
6) Cường độ ánh sáng :	*Candela*	cd
7) Lượng chất :	*mol*	mol

Từ đây suy ra đơn vị của các đại lượng khác như :

– Tốc độ = Quãng đường đi được / thời gian ; $v = l/t = m/s$ hay ms^{-1}.

– Gia tốc = Biến thiên tốc độ/thời gian ; $a = \Delta v/t = m.s^{-1}/s = m.s^{-2}$.

– Lực = Khối lượng × gia tốc ; $F = m.\ a = kg.\ m.\ s^{-2}$.

Đơn vị này có tên là Newton (Niu–tơn), kí hiệu N,.

– Công = Lực × Quãng đường ; $A = F.l = N.m = kg.m.s^{-2}.\ m = kg\ .\ m^2.\ s^{-2}$. Đơn vị này có tên là Jun kí hiệu J.

– Áp suất = Lực/ diện tích ; $P = F/S = N/m^2 = kg.m.s^{-2}/m^2 = kg.\ m^{-1}.\ s^{-2}$.

Đơn vị này có tên là Pascal (Paxcan), kí hiệu là Pa.

Để biểu diễn những lượng rất lớn và rất nhỏ của các đại lượng người ta dùng các bội số và ước số của các đơn vị. Các bội số và ước số này là các luỹ thừa cơ số mười của các đơn vị cơ bản. Chúng được đặt tên bằng cách thêm các tiếp đầu vào tên các đơn vị cơ bản. Bảng 2.1 cho quan hệ giữa các tiếp đầu và độ lớn các đơn vị.

***Bảng 2.1.* Các tiếp đầu của các bội số và ước số của đơn vị cơ bản và độ lớn tương đối của chúng**

	Tiếp đầu	Kí hiệu	Độ lớn so với đơn vị cơ bản
Ước số :	Dexi	d	10^{-1}
	Centi	c	10^{-2}
	Mili	m	10^{-3}
	Micro	μ	10^{-6}
	Nano	n	10^{-9}
	Pico	p	10^{-12}
	Femto	f	10^{-15}
	Atto	a	10^{-18}
Bội số :	Deca	da	10^{1}
	Hecto	h	10^{2}
	Kilo	k	10^{3}
	Mega	M	10^{6}
	Giga	G	10^{9}
	Tera	T	10^{12}
	Peta	P	10^{15}
	Exa	E	10^{18}

Chú ý : cách gọi tên này không áp dụng cho các đơn vị khối lượng vì trước đây người ta đã dùng gam (g) làm đơn vị khối lượng, do đó kilogam (kg), đơn vị khối lượng SI, đã mang tiếp đầu kilo. Nếu muốn áp dụng hệ thống này thì :

1 g = 10^{-3}kg phải gọi là milikilôgam :

1 tấn = 10^{3} kg phải gọi là kilôkilôgam.

Rõ ràng cách gọi tên như vậy không thuận tiện, vì vậy người ta vẫn giữ cách gọi tên các đơn vị khối lượng theo truyền thống.

Trong bảng 2.2. cho quan hệ giữa một số đơn vị SI và một số đơn vị khác vẫn hay được dùng.

***Bảng 2.2.* Tương quan giữa một số đơn vị ngoài SI thường dùng với đơn vị SI tương ứng**

Đại lượng	Đơn vị thường dùng	Tương đương SI
Độ dài :	Angstron (Å)	10^{-10}m
	Insơ (Inch) (in)	$2{,}54.10^{-2}$m
Khối lượng :	Đơn vị khối lượng nguyên tử (Dalton) (u)	$1{,}66057.10^{-27}$ kg
Lực :	Din (Dyn)	10^{-5}N
Áp suất :	Atmôtphe (atm)	$1{,}01325.10^{5}$Pa
	To (torr)	133,322 Pa
	Ba (bar)	10^{5}Pa
Năng lượng :	Ec (erg)	10^{-7} J
	Calo (cal)	4,184 J
	Electron – von (eV)	$0{,}160219.10^{-18}$ J
	Lit–at (1.atm)	101,2946 J
	Centimet mũ trừ một (cm^{-1})	11,963 $J.mol^{-1}$
	Kilôoat – giờ (kW.h)	$3{,}6.10^{6}$J

Việc tìm các quan hệ tương đương giữa các đơn vị thuộc các hệ đơn vị khác nhau được thực hiện dễ dàng khi sử dụng đúng các đơn vị cơ bản của các hệ. Ví dụ :

Áp suất 1 atm = lực của một cột thuỷ ngân cao 76 cm/1 cm^2

$$= 76.\ 10^{-6}m^3.\ \frac{13,6.10^{-3}}{10^{-6}}\ \frac{kg}{m^3}9,8067.\frac{m}{s^2}.\frac{1}{10^{-4}m^2}$$

$= 1,01325.\ 10^5 kg\ .\ m.\ s^{-2}/m^2 = 101325\ N/m^2$

$= 1,01325\ .\ 10^5$ Pa.

2.2. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN NĂNG LƯỢNG – NGUYÊN LÍ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC. NHIỆT HOÁ HỌC

2.2.1. Nội năng

Nguyên lí I của nhiệt động học thực chất là định luật bảo toàn năng lượng :

Năng lượng của một hệ cô lập luôn luôn bảo toàn

Vì hệ là cô lập cho nên khái niệm "năng lượng của hệ" nói ở đây chỉ tất cả các dạng năng lượng chứa trong hệ, gồm động năng của các phân tử, năng lượng dao động, năng lượng quay năng lượng liên kết hoá học, năng lượng hạt nhân v.v... trừ động năng của toàn bộ hệ và thế năng của hệ trong trọng trường. Năng lượng này được gọi là *nội năng*, kí hiệu là U.

Nội năng của một hệ chỉ phụ thuộc vào trạng thái của nó (được xác định bởi các thông số trạng thái n_i, T, P). Nó là một *hàm trạng thái*. Khi chuyển hệ từ trạng thái 1 (thường gọi là trạng thái đầu) sang trạng thái 2 (trạng thái cuối), biến thiên nội năng của hệ là :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U_c - U_đ \qquad (2.1)$$

2.2.2. Entanpi

Theo (2.1), khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, biến thiên nội năng của hệ là :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Lượng năng lượng này sẽ được chuyển hoặc thành công, hoặc thành nhiệt, hoặc đồng thời thành cả hai dạng. Nếu kí hiệu

công được thực hiện là A, lượng nhiệt trao đổi là Q, theo định luật bảo toàn năng lượng phải có :

$$\Delta U = A + Q \qquad (2.2)$$

Ở đây A là tất cả các loại công được thực hiện bởi hệ trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2. Trong trường hợp các phản ứng hoá học thông thường công này là công giãn nở, chống lại áp suất bên ngoài.

$$A = -\int_1^2 PdV \qquad (2.3)$$

Chú ý : Phải đặt dấu trừ (–) trước dấu tích phân vì khi hệ sinh công, nội năng của hệ giảm, nghĩa là $\Delta U < 0$.

Trong quá trình giãn nở khí ở áp suất không đổi, P = const ;

$$A = -\int_1^2 PdV = -P\int_1^2 dV = -P\Delta V \qquad (2.4)$$

Trong quá trình nén hay giãn nở thuận nghịch ở nhiệt độ không đổi, T = const,

$$A = -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 \frac{RT}{V} dV = -RT\ln(V_2/V_1) \qquad (2.5)$$

Kết hợp (2.2) và (2.4), trong quá trình đẳng áp (P = const) :

$$\Delta U = -P\Delta V + Q \text{ hay } Q = \Delta U + P\Delta V \qquad (2.6)$$

Nếu khai triển (2.6) ta có :

$$Q = U_2 - U_1 + P.(V_2 - V_1)$$
$$= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Từ hệ thức này chúng ta thấy rằng lượng nhiệt trao đổi trong quá trình đẳng áp (P = const), kí hiệu Q_p, bằng hiệu số của U + PV ở trạng thái 2 và U + PV ở trạng thái 1. Điều đó chứng tỏ rằng (U + PV) là một đại lượng đặc trưng cho trạng thái của hệ. Đại lượng này được gọi là *entanpi*, kí hiệu là H :

$$H = U + PV \qquad (2.7)$$

Do đó :

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (2.8)$$

Từ (2.7), nếu lấy vi phân của H khi P = const :

$$(dH)_p = dU + PdV$$

do đó

$$\int_1^2 dH = \int_1^2 dU + \int_1^2 PdV = \Delta U + P\Delta V \qquad (2.9)$$

Kết hợp (2.8) và (2.9) chúng ta có :

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (2.10)$$

Người ta nói, trong quá trình đẳng áp, lượng nhiệt trao đổi bằng biến thiên entanpi của hệ

Trong quá trình đẳng tích (V = const), dV = 0. Theo (2.3) A = 0. Từ (2.2) chúng ta có :

$$Q_v = \Delta U \qquad (2.11)$$

Người ta nói, *trong quá trình đẳng tích lượng nhiệt trao đổi bằng biến thiên nội năng của hệ*

Từ (2.10) và (2.11) suy ra :

$$Q_p - Q_v = \Delta U + P\Delta V - \Delta U = P\Delta V \qquad (2.12)$$

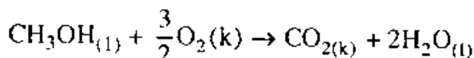
Thông thường các phản ứng hoá học được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cố định (P,T = const), sự thay đổi về thể tích, nếu có, được quyết định bởi sự thay đổi số mol của các chất khí tham gia phản ứng :

$$P\Delta V = \Delta n\, RT \qquad (2.13)$$

thay (2.13) vào (2.12) chúng ta được :

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT \qquad (2.14)$$

Ví dụ áp dụng : Khi 1 mol rượu metylic cháy ở 298K và ở thể tích không đổi theo phản ứng :



$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_2(k) \rightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

nó giải phóng ra 726, 50 kJ nhiệt. Tính ΔH của phản ứng này

Giải :

Theo (2.10)

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Theo (2.11) và theo điều kiện bài toán

$$\Delta U = Q_v = -726,50 \text{ kJ}$$

(Phản ứng phát nhiệt nên năng lượng của hệ giảm, $\Delta U < 0$).

Khi phản ứng tiến hành ở điều kiện đẳng áp – đẳng nhiệt

(P. T = const), $P\Delta V = \Delta nRT$ với

Δn = biến thiên số mol khí trong quá trình phản ứng. Ở đây :

Δn = số mol CO_2 – số mol O_2 = 1 – (3/2) = – 0,5

Như vậy $\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$

$$= -726,50 + (-0,5).\ 8,314\ .\ 298.\ 10^{-3} = -727,7 \text{ kJ}.$$

Khi gọi C_v là nhiệt dung mol đẳng tích,

C_p là nhiệt dung mol đẳng áp,

từ hệ thức tổng quát $Q = \int_{T_1}^{T_2} CdT$, chúng ta có :

$$\Delta U = Q_v = \int C_v dT \text{ hay } C_v = (\partial U / \partial T)_v \qquad (2.15)$$

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT \text{ hay } C_p = (\partial H / \partial T)_p \qquad (2.16)$$

Từ (2.15) và (2.16) ta có :

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v$$

$$= [\partial(U + PV) / \partial T]_p - (\partial U / \partial T)_v$$

$$= (\partial U / \partial T)_p + V(\partial P / \partial T)_p + P(\partial V / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v$$

Theo định luật Jun thứ nhất, *nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ* tức là :

$$(\partial U / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_v$$

Mặt khác, khi P = const , $\partial P = 0$. Do đó :

$$C_p - C_v = P(\partial V / \partial T)_p$$

Đối với khí lí tưởng PV = RT $\longrightarrow$ V = RT/P $(\partial V / \partial T)_p$ = R/P.

Do đó $C_p - C_v = P\ (\partial / \partial T)_p$ = P. R/P = R

$$C_p - C_v = R \qquad (2.17)$$

2.2.3. Áp dụng nguyên lí I của nhiệt động học cho các quá trình hoá học. Nhiệt hoá học

1. Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học.

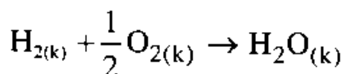
Những quan sát thực tế cho thấy rằng các phản ứng hoá học thường phát hay thu nhiệt. *Lượng nhiệt phát ra hay thu vào trong quá trình phản ứng (quy ước tính cho 1 mol chất) được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng,* kí hiệu Q.

Trước đây người ta quy ước :

– Khi phản ứng phát nhiệt Q > O,

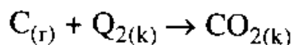
– Khi phản ứng thu nhiệt Q < O.

Ví dụ : Ở P = 1atm và T = 298K,



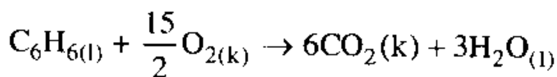
$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)}$$

Q = 241, 8 kJ/ mol.



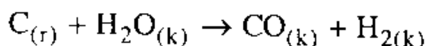
$$C_{(r)} + Q_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$$

Q = 393, 5 kJ/ mol



$$C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2}O_{2(k)} \rightarrow 6CO_2(k) + 3H_2O_{(l)}$$

Q = 3273,1 kJ/mol



$$C_{(r)} + H_2O_{(k)} \rightarrow CO_{(k)} + H_{2(k)}$$

Q = – 131, 2 kJ/mol

Lĩnh vực của hoá học chuyên nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học được gọi là *nhiệt hoá học*.

Người ta phân biệt *hiệu ứng nhiệt đẳng tích* Q_v (khi phản ứng được thực hiện ở thể tích cố định) với *hiệu ứng nhiệt đẳng áp* Q_p (khi phản ứng thực hiện ở áp suất cố định). Về quan hệ giữa Q_p và Q_v xem mục 2.2.2.

2. Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học theo quan điểm nhiệt động học :

Trong trường hợp tổng quát, một phản ứng hoá học được biểu diễn bằng sơ đồ :

$$\text{Các chất đầu} \longrightarrow \text{Các sản phẩm}$$

Tập hợp các chất được xét tạo thành một hệ hoá học. Trong quá trình phản ứng hệ đã chuyển từ trạng thái đầu (các chất phản ứng) sang trạng thái cuối (các chất sản phẩm), nghĩa là hệ đã thực hiện một quá trình. Trong quá trình phản ứng này, nếu hệ giải phóng ra một lượng nhiệt Q thì lượng nhiệt này, theo định luật bảo toàn năng lượng, phải lấy từ năng lượng dự trữ của hệ, và ngược lại, nếu hệ thu nhiệt thì lượng nhiệt này sẽ làm tăng dự trữ năng lượng của hệ.

Như vậy :

– Trong quá trình đẳng tích :

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 = \sum H_{sp} - \sum H_{cd}$$

– Trong quá trình đẳng áp :

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = \sum U_{sp} - \sum U_{cd}$$

Vì trong quá trình phát nhiệt dự trữ năng lượng của hệ giảm. Do đó, trong các quá trình đẳng tích $\Delta U < 0$, còn trong các quá trình đẳng áp $\Delta H < 0$. Như vậy dấu của ΔH (hay ΔU) ngược với dấu của Q_p (hay Q_v) được quy ước trước đây. Để khắc phục sự rắc rối này người ta quy ước lại dấu của hiệu ứng nhiệt như sau :

– Trong các phản ứng phát nhiệt

Khi V = const, $Q_v = \Delta U < 0$

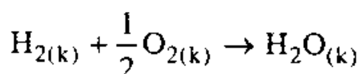
Khi P = const, $Q_p = \Delta H < 0$

– Trong các phản ứng thu nhiệt :

Khi V = const, $Q_v = \Delta U > 0$

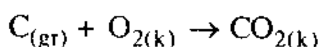
Khi P = const, $Q_p = \Delta H > 0$.

Như vậy, theo quy ước mới này (thường gọi là quy ước nhiệt động học) các phương trình phản ứng đã cho ở trên được viết lại như sau :



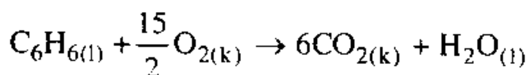
$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)}$$

$$\Delta H = -241,8 \text{ kJ/ mol}$$



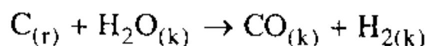
$$C_{(gr)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$$

$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



$$C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2}O_{2(k)} \rightarrow 6CO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = -3273,1 \text{ kJ/mol}$$



$$C_{(r)} + H_2O_{(k)} \rightarrow CO_{(k)} + H_{2(k)}$$

$$\Delta H = 131,2 \text{ kJ/mol}$$

Các phương trình phản ứng hoá học được viết kèm theo hiệu ứng nhiệt (biến thiên entanpi) được gọi là *phương trình nhiệt hoá học*. Vì hiệu ứng nhiệt phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ áp suất, lượng chất, trạng thái tồn tại của các chất phản ứng và các sản phẩm cho nên trong các phương trình nhiệt hoá học phải chỉ rõ trạng thái tồn tại của các chất : khí (k) ; lỏng (l) hay rắn (r).

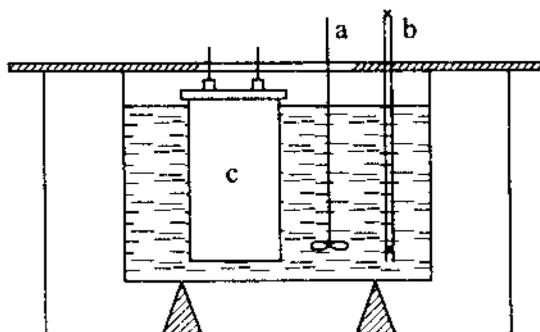
ΔH được tính ở điều kiện tiêu chuẩn ($P = 1,01325 . 10^5$ Pa ; T = 298 K ; 1 mol chất) được gọi là *hiệu ứng nhiệt* hay *biến*

thiên entanpi tiêu chuẩn và kí hiệu là ΔH^o_{298}. Trong các sách giáo khoa và các sách tra cứu người ta cho ΔH^o_{298} của nhiều phản ứng khác nhau.

3. Phương pháp xác định hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học.

a) Phương pháp thực nghiệm

Trong phòng thí nghiệm hoá học người ta có thể xác định hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hoá học bằng cách dùng một dụng cụ được gọi là nhiệt lượng kế. Hình 2.1 là sơ đồ của một nhiệt lượng kế đơn giản.



Hình 2.1. Sơ đồ nhiệt lượng kế đơn giản
(a) Que khuấy, b) Nhiệt kế, c) Bom nhiệt lượng kế

Nhiệt lượng kế được bố trí sao cho không có sự trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh. Nó gồm một thùng lớn đựng nước, trong đó nhúng ngập một bom nhiệt lượng kế, là nơi thực hiện phản ứng hoá học. Trong thùng còn đặt một nhiệt kế để đo sự thay đổi nhiệt độ của nước, và một que khuấy để duy trì sự cân bằng nhiệt trong cả hệ.

Phản ứng được thực hiện trong bom nhiệt lượng kế. Lượng nhiệt giải phóng ra được nước hấp thụ, làm tăng nhiệt độ của nhiệt lượng kế từ T_1 đến T_2.

Gọi m là khối lượng của chất phản ứng,

M là khối lượng mol của nó,

C là nhiệt dung của nhiệt lượng kế,

ΔH là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Theo định luật bảo toàn năng lượng, ta có :

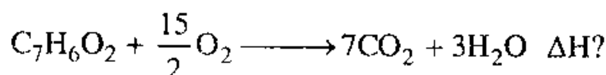
$$\Delta H \frac{m}{M} = -C(T_2 - T_1) = -C\Delta T$$

Do đó : $\Delta H = -C.\Delta T.M/m$.

Ví dụ : 1,250g axit benzoic, $C_7H_6O_2$, được đốt trong bom nhiệt lượng kế chứa oxi dư. Nhiệt dung của nhiệt lượng kế là 10133,6 J/K. Việc đốt được khơi mào bằng tia lửa điện. Sau khi đốt xong nhiệt độ của nhiệt lượng kế tăng thêm $3{,}256^o$ so với nhiệt độ ban đầu. Bỏ qua lượng nhiệt của quá trình khơi mào.

Tính ΔH của phản ứng đốt cháy axit benzoic.

Giải :

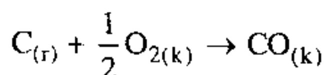


$$C_7H_6O_2 + \frac{15}{2}O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 3H_2O \quad \Delta H?$$

$$\Delta H = -C.\Delta T.M/m = -10133{,}6.3{,}256.122/1{,}250.10^{-3} = -3225{,}8 kJ/mol.$$

b) *Phương pháp xác định gián tiếp. Định luật Hess*

Việc xác định trực tiếp hiệu ứng nhiệt phản ứng chỉ thực hiện được trong một số ít trường hợp, khi phản ứng xảy ra nhanh, phản ứng hoàn toàn và không đòi hỏi những điều kiện thí nghiệm phức tạp. Trong phần lớn các trường hợp việc xác định này gặp nhiều khó khăn. Chẳng hạn, không thể xác định trực tiếp hiệu ứng nhiệt của phản ứng :



$$C_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)}$$

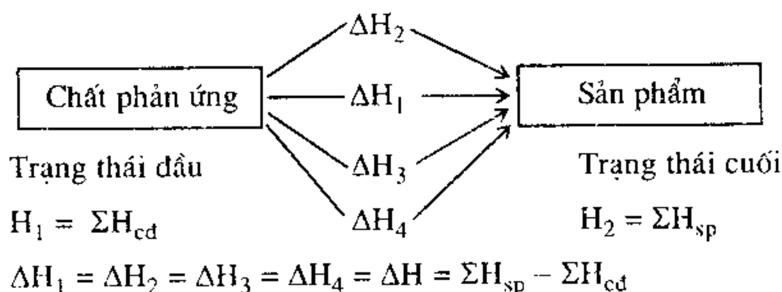
vì phản ứng giữa C và O_2 luôn luôn kèm theo sự tạo thành CO_2.

Trong những trường hợp như vậy việc xác định hiệu ứng nhiệt được thực hiện bằng phương pháp gián tiếp.

Việc xác định gián tiếp hiệu ứng nhiệt phản ứng dựa trên định luật Hess :

"Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng chứ không phụ thuộc vào cách tiến triển của quá trình, nghĩa là không phụ thuộc vào số lượng và đặc trưng của các giai đoạn trung gian".

Điều này có nghĩa là trong quá trình của một phản ứng đã cho, từ các chất phản ứng (trạng thái đầu) đến các sản phẩm (trạng thái cuối) có thể đi theo những con đường khác nhau. Nhưng dù đi theo con đường nào thì hiệu ứng nhiệt cũng chỉ là một :



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3 = \Delta H_4 = \Delta H = \Sigma H_{sp} - \Sigma H_{cd}$$

Theo quan điểm nhiệt động học định luật Hess là hệ quả tất yếu của nguyên lí I. Vì entanpi là một hàm trạng thái, biến thiên entanpi ΔH, tức hiệu ứng nhiệt của phản ứng, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ phản ứng.

Theo tinh thần này thì định luật Hess chỉ là một trường hợp riêng của nguyên lí chung, là *nguyên lí trạng thái đầu* và *trạng thái cuối :* Biến thiên của các hàm trạng thái (nội năng U, entanpi H, entropi S, thế đẳng áp – thế đẳng nhiệt G v.v....) của một hệ chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và thạng thái cuối của hệ.

Hệ quả :

1) Nếu phản ứng thuận có hiệu ứng nhiệt ΔH thì phản ứng nghịch có hiệu ứng nhiệt là – ΔH.

2) Hiệu ứng nhiệt của một quá trình vòng (chu trình) bằng không.

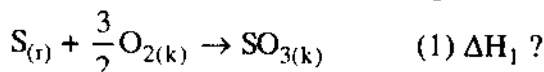
Ứng dụng của định luật Hess

Như vậy, dựa vào định luật Hess, người ta có thể xác định ΔH của một quá trình đã cho nào đó bằng hai cách sau :

1. Xác định ΔH của một quá trình nào khác có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối. Quá trình thứ hai này thường là một quá trình nhiều giai đoạn, trong đó ΔH của mỗi giai đoạn đều đã biết.

2. Thiết lập một quá trình vòng gồm nhiều giai đoạn trong đó một giai đoạn là quá trình đang xét và ΔH của tất cả các giai đoạn còn lại đều đã biết.

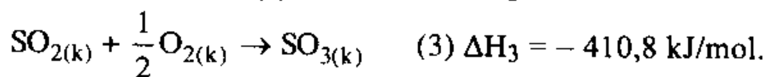
Ví dụ 1. Xác định ΔH của phản ứng :



$$S_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow SO_{3(k)} \qquad (1)\ \Delta H_1\ ?$$

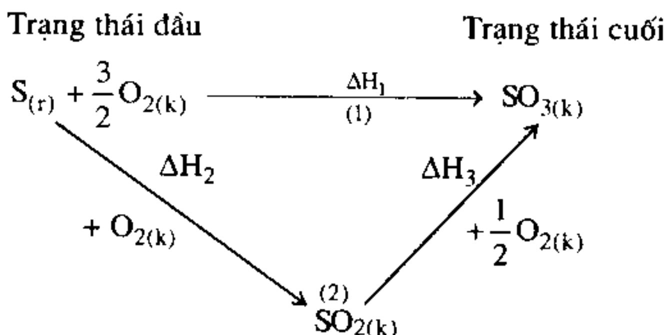


biết $S_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow SO_{2(k)} \qquad (2)\ \Delta H_2 = -1242{,}6\ kJ/mol$



$$SO_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow SO_{3(k)} \qquad (3)\ \Delta H_3 = -410{,}8\ kJ/mol.$$

Giải : Từ những dữ kiện của bài toán chúng ta có thể lập sơ đồ sau :



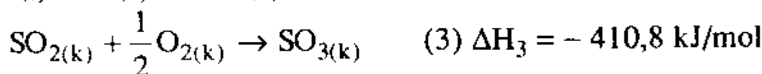
Từ trạng thái đầu ($S_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)}$) đến trạng thái cuối ($SO_{3(k)}$) có thể đi theo con đường trực tiếp (1) hay con đường gián tiếp qua sự tạo thành SO_2(2). Từ định luật Hess chúng ta có :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$= -1242,6 + (-410,8)$$
$$= -1653,4 \text{ kJ/mol.}$$

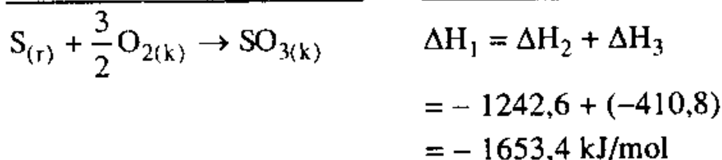
Nhận xét : Nếu cộng hai phương trình phản ứng (2) và (3) sẽ thu được phương trình (1) :



$S_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow SO_{2(k)}$ (2) $\Delta H_2 = -1242,6$ kJ/mol



$SO_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow SO_{3(k)}$ (3) $\Delta H_3 = -410,8$ kJ/mol

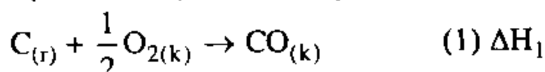


$S_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow SO_{3(k)}$ $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

$= -1242,6 + (-410,8)$

$= -1653,4$ kJ/mol

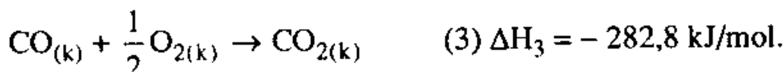
Ví dụ 2 : Xác định ΔH của phản ứng :



$C_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)}$ (1) ΔH_1

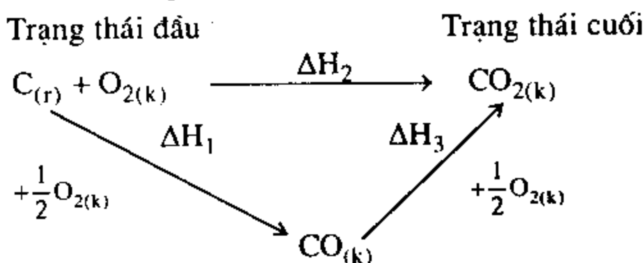


biết $C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$ (2) $\Delta H_2 = -399,1$ kJ/mol.



$CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$ (3) $\Delta H_3 = -282,8$ kJ/mol.

Giải : Từ những điều kiện của bài toán có thể lập sơ đồ sau :



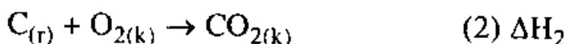
Theo định luật Hess :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$$

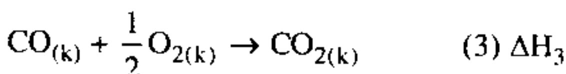
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$= -399,1 - (-282,8) = -116,3 \text{ kJ/mol.}$$

Nhận xét : Nếu lấy phương trình (2) trừ đi phương trình (3) sẽ được phương trình (1) :



$$C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (2)\ \Delta H_2$$



$$CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (3)\ \Delta H_3$$



$$C_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \qquad (1)\ \Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

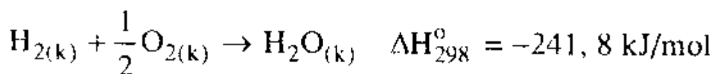
Nhận xét chung : Từ hai ví dụ trên và những ví dụ khác nữa có thể rút ra quy tắc chung sau đây : *Nếu một phản ứng nào đó là tổng đại số của một số phản ứng thành phần khác thì ΔH của nó cũng bằng tổng đại số tương ứng của các ΔH của các phản ứng thành phần đó.*

Sau đây chúng ta xét một số đại lượng nhiệt hoá và phương pháp xác định hiệu ứng nhiệt của một số quá trình quan trọng và phổ biến trong hoá học.

Sinh nhiệt

– *Định nghĩa* : Sinh nhiệt của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái tiêu chuẩn.

Sinh nhiệt của các chất được tính ở các điều kiện tiêu chuẩn được gọi là *sinh nhiệt tiêu chuẩn*, kí hiệu ΔH^o_{298}. Ví dụ :



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)} \qquad \Delta H^o_{298} = -241,8 \text{ kJ/mol}$$



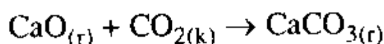
$$C_{(gr)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H^o_{298} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

Sinh nhiệt tiêu chuẩn của các chất được cho sẵn trong các tài liệu tra cứu.

Chú ý : Theo định nghĩa, sinh nhiệt tiêu chuẩn của các đơn chất bằng không.

Ứng dụng : Có thể tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bất kì khi biết sinh nhiệt tiêu chuẩn của tất cả các chất tham gia vào phản ứng.

Ví dụ : Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng :



$$CaO_{(r)} + CO_{2(k)} \rightarrow CaCO_{3(r)}$$

Cho ΔH^{o}_{298} (kJ/mol) : – 636 – 394 – 1207

Giải :

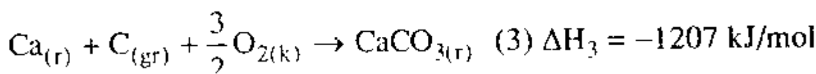
Theo định nghĩa, sinh nhiệt của các chất là hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau :



$$Ca_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CaO_{(r)} \qquad (1)\ \Delta H_1 = -636 \text{ kJ/mol,}$$

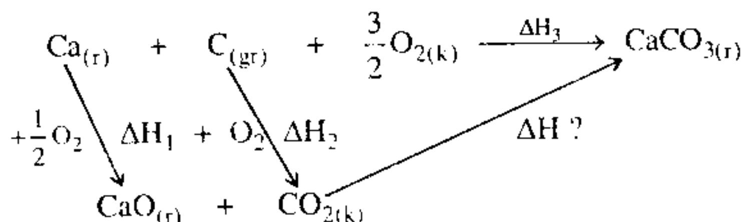


$$C_{(gr)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (2)\ \Delta H_2 = -384 \text{ kJ/mol,}$$



$$Ca_{(r)} + C_{(gr)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow CaCO_{3(r)} \quad (3)\ \Delta H_3 = -1207 \text{ kJ/mol}$$

Có thể lập sơ đồ sau :



Từ sơ đồ trên, nếu xem $(Ca_{(r)} + C_{(gr)} + \frac{3}{2}O_{2(k)})$ là trạng thái đầu và $CaCO_{3(r)}$ là trạng thái cuối, theo định luật Hess, chúng ta có :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H$$

do đó $\quad \Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2)$

$$= -1207 = (-636 - 394) = -177 \text{ kJ/mol.}$$

Bằng cách phân tích những ví dụ tương tự có thể rút ra quy tắc chung :

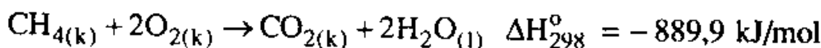
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng sinh nhiệt của các sản phẩm trừ đi tổng sinh nhiệt của các chất phản ứng.

$$\boxed{\Delta H = \sum \Delta H^o_{298.sp} - \sum \Delta H^o_{298.cđ}}$$

Thiêu nhiệt

– *Định nghĩa :* Thiêu nhiệt của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất đó bằng oxi ở điều kiện tiêu chuẩn để tạo thành các oxit bền.

Ví dụ, hiệu ứng nhiệt của phản ứng :



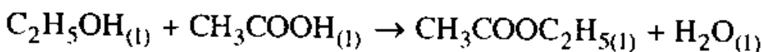
$$CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H^o_{298} = -889{,}9 \text{ kJ/mol}$$

được gọi là thiêu nhiệt của CH_4.

Lúc đầu khái niệm thiêu nhiệt được áp dụng chủ yếu cho các hợp chất hữu cơ, trong đó sản phẩm của sự cháy là khí CO_2 và nước ở thể lỏng. Về sau khái niệm này được mở rộng cả cho các chất khác nữa. Dễ dàng thấy rằng, đối với các nguyên tố, thiêu nhiệt của một nguyên tố cũng chính là sinh nhiệt của oxit bền nhất của nó.

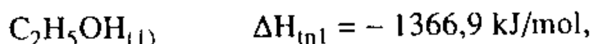
– *Ứng dụng :* Có thể tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng khi biết thiêu nhiệt của các chất phản ứng và các sản phẩm.

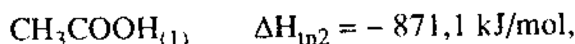
Ví dụ : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng :

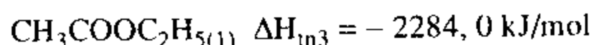


$$C_2H_5OH_{(l)} + CH_3COOH_{(l)} \rightarrow CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

cho biết thiêu nhiệt của các chất như sau :


$C_2H_5OH_{(l)}$ $\quad \Delta H_{tn1} = -1366{,}9$ kJ/mol,

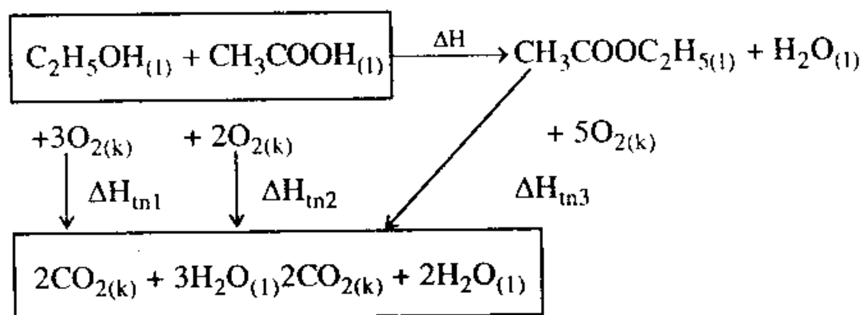

$CH_3COOH_{(l)}$ $\quad \Delta H_{tn2} = -871{,}1$ kJ/mol,


$CH_3COOC_2H_{5(l)}$ $\quad \Delta H_{tn3} = -2284{,}0$ kJ/mol

Giải :

Có thể lập sơ đồ sau :

Trạng thái đầu



Trạng thái cuối

Từ sơ đồ, theo định luật Hess, ta có :

$$\Delta H + \Delta H_{tn3} = \Delta H_{tn1} + \Delta H_{tn2}$$

hay $\Delta H = \Delta H_{tn1} + \Delta H_{tn2} - \Delta H_{tn3} = 46{,}00$ kJ/mol

Cũng bằng cách phân tích những ví dụ tương tự, có thể rút ra quy tắc chung. *Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng thiêu nhiệt của các chất đầu trừ đi tổng thiêu nhiệt của các sản phẩm.*

$$\Delta H = \sum \Delta H_{tncđ} - \sum \Delta H_{tnsp}$$

Nhiệt chuyển pha

– Quá trình chuyển pha là quá trình trong đó một chất chuyển từ một trạng thái tập hợp này sang một trạng thái tập hợp khác.

Các quá trình chuyển pha thường gặp là :

+ Sự nóng chảy, sự hoá rắn,

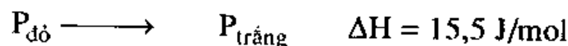
+ Sự bay hơi, sự ngưng tụ,

+ Sự thăng hoa,

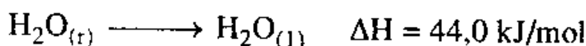
+ Sự chuyển dạng thù hình.

Các quá trình chuyển pha cũng thường kèm theo hiệu ứng nhiệt, gọi là nhiệt chuyển pha.

Ví dụ :



$$P_{đỏ} \longrightarrow P_{trắng} \quad \Delta H = 15,5\ J/mol$$



$$H_2O_{(r)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H = 44,0\ kJ/mol$$

– Có thể xác định nhiệt chuyển pha của các quá trình khác nhau bằng cách sử dụng định luật Hess.

Ví dụ : Xác định hiệu ứng nhiệt của quá trình :

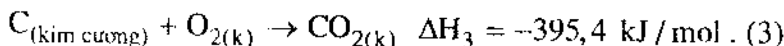


$$C_{(graphit)} \longrightarrow C_{(kim\ cương)} \quad (1)$$

Khi biết :



$$C_{(gr)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \quad \Delta H_2 = -393,5\ kJ/mol \quad (2)$$



$$C_{(kim\ cương)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \quad \Delta H_3 = -395,4\ kJ/mol\ . \quad (3)$$

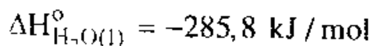
Giải :

Nếu lấy (2) trừ đi (3) sẽ thu được (1). Do đó :

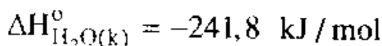
$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_3$$

$$= -393,5 - (-395,4) = 1,9\ kJ/mol.$$

Ví dụ 2. Biết



$$\Delta H^o_{H_2O(l)} = -285,8\ kJ/mol$$

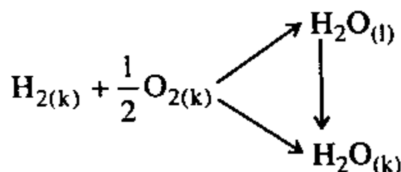


$$\Delta H^o_{H_2O(k)} = -241,8\ kJ/mol$$

Xác định ΔH hoá hơi của nước.

Giải :

Có thể lập sơ đồ :



Từ sơ đồ này, áp dụng định luật Hess, ta có :

$$\Delta H^o_{H_2O(l)} + \Delta H_{bh} = \Delta H^o_{H_2O(k)}$$

$$\Delta H_{bh} = \Delta H^o_{H_2O(k)} - \Delta H^o_{H_2O(l)}$$

$$= -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ kJ/mol.}$$

Nhiệt phân li

– *Định nghĩa*

Nhiệt phân li của một chất là năng lượng cần thiết để phân huỷ 1 mol phân tử của chất đó (ở thể khí) thành các nguyên tử ở thể khí.

Ví dụ :



$H_{2(k)} \rightarrow 2H_{(k)}$ $\quad \Delta H = 435,9$ kJ/mol



$O_{2(k)} \rightarrow 2O_{(k)}$ $\quad \Delta H = 489,5$ kJ/mol



$CH_{4(k)} \rightarrow C(k) + 4H_{(k)}$ $\quad \Delta H = 1665,2$ kJ/mol

Nhiệt phân li của các phân tử hai nguyên tử thường được xác định bằng phương pháp quang phổ (xem giáo trình Cấu tạo chất) và được cho trong các tài liệu tra cứu.

Nhiệt phân li còn được gọi là nhiệt nguyên tử hoá.

Năng lượng liên kết hoá học

Khi các nguyên tử tiến lại gần nhau để tạo thành liên kết hoá học, năng lượng của hệ (phân tử) giảm so với năng lượng của các nguyên tử ban đầu (xem giáo trình Cấu tạo chất). Độ giảm

năng lượng càng lớn thì liên kết hoá học tạo thành các bền. Vì vậy người ta xem độ giảm năng lượng của hệ phân tử so với năng lượng của các nguyên tử ban đầu khi các nguyên tử tự do tiến lại gần nhau để tạo thành liên kết hoá học là năng lượng liên kết hoá học. Về nguyên tắc, năng lượng của các liên kết hoá học có thể được xác định bằng những tính toán Hoá lượng tử. Song, do những tính toán hoá lượng tử quá phức tạp, và trong đa số trường hợp chúng cũng chỉ cho những kết quả gần đúng, cho nên người ta thường xác định năng lượng liên kết hoá học thông qua các đại lượng nhiệt hoá học khác.

Dễ dàng thấy rằng, khi một liên kết hoá học càng bền thì để phá vỡ (hay bứt đứt) nó người ta phải tiêu tốn một năng lượng càng lớn. Vì vậy người ta quy ước : *Năng lượng của một liên kết hoá học là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó để tạo thành các nguyên tử ở thể khí.*

Theo định nghĩa này dễ dàng thấy rằng *nhiệt phân li (hay nhiệt nguyên tử hoá) của một chất bằng tổng năng lượng liên kết hoá học của tất cả các liên kết trong phân tử của nó*, và do đó việc xác định năng lượng liên kết hoá học được quy về việc xác định nhiệt nguyên tử hoá của chất tương ứng.

Chúng ta xét một số trường hợp cụ thể.

a) Các phân tử hai nguyên tử

Dễ dàng thấy rằng, đối với các phân tử hai nguyên tử thì nhiệt phân li bằng năng lượng liên kết hoá học. Chẳng hạn :

– Năng lượng của liên kết H – H trong phân tử hiđro H_2

$$E_{H-H} = \Delta H_{pl,H_2} = 435,9 \text{ kJ/mol}$$

– Năng lượng của liên kết O = O (liên kết đôi) trong phân tử oxi O_2

$$E_{O=O} = \Delta H_{pl,O_2} = 489,5 \text{ kJ/mol}$$

b) Các phân tử nhiều nguyên tử chỉ chứa một loại liên kết.

Ví dụ : H_2O, NH_3, CH_4 v.v....

Xét trường hợp CH_4. Trong phân tử CH_4 có bốn liên kết C–H tương đương.

Do đó :

$$\Delta H_{nth,CH_4} = 4E_{C-H} \longrightarrow E_{C-H} = \Delta H_{nth,CH_4} : 4$$

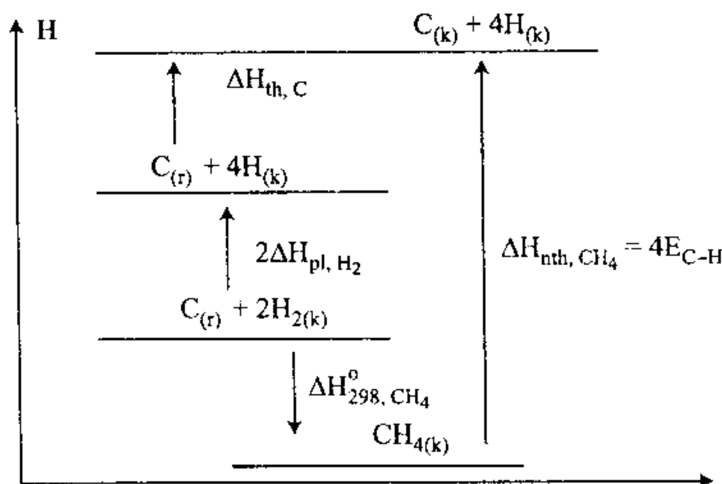
Nhiệt nguyên tử hoá (ΔH_{nth}) của CH_4 được xác định qua các đại lượng nhiệt hoá học khác như :

– Sinh nhiệt tiêu chuẩn của CH_4 : $\Delta H^o_{298,CH_4} = -75,3$ kJ/mol

– Nhiệt phân li của hiđro : $\Delta H_{pl,H_2} = 435,9$ kJ/mol

– Nhiệt thăng hoa của cacbon : $\Delta H_{th,C} = 719,6$ kJ/mol

Mối liên hệ giữa các đại lượng này thường được biểu diễn qua *đồ thị entanpi*. Đồ thị entanpi biểu diễn sự phụ thuộc của entanpi của hệ khảo sát vào trạng thái của hệ. Nó là một hệ toạ độ Descartes trong đó trục tung biểu diễn entanpi, còn trục hoành chỉ có tính chất tượng trưng. Hình 2.2. là đồ thị entanpi của hệ CH_4



Hình 2.2. Đồ thị entanpi của hệ CH_4

Từ đồ thị entanpi, ta có :

$$\Delta H_{nth,CH_4} = 4E_{C-H} = \Delta H_{th,C} + 2\Delta H_{pl.H_2} - \Delta H^o_{CH_4}$$
$$= 719,6 + 2.435,9 - (-75,3) = 1666,7 \text{ kJ/mol}$$
$$E_{C-H} = 1666,7 : 4 = 416,6 \text{ kJ/mol.}$$

c) Các phân tử nhiều nguyên tử chứa nhiều loại liên kết.

Xét trường hợp này qua ví dụ đơn giản nhất là phân tử etan C_2H_6.

Phân tử etan có 6 liên kết C – H và 1 liên kết C – C. Dễ dàng thấy rằng. $\Delta H_{nth,C_2H_6} = E_{C-C} + 6E_{C-H}$

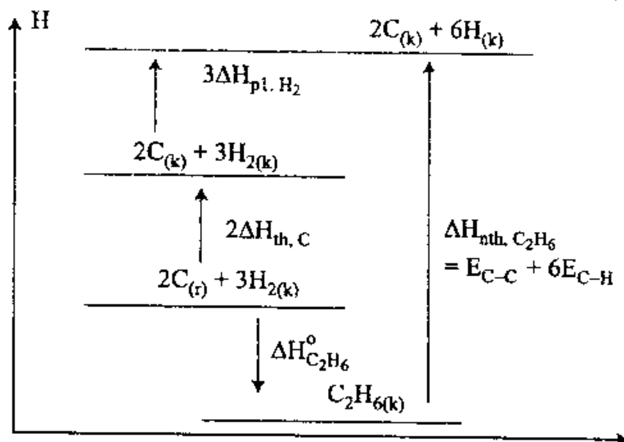
Sau khi vẽ đồ thị entanpi của C_6H_6 (hình 2.3), từ đồ thị rút ra :

$$\Delta H_{nth,C_2H_6} = -\Delta H^o_{C_2H_6} + 2\Delta H_{th.C} + 3\Delta H_{pl,H_2}$$
$$= -(-98,9) + 2.719,6 + 3.435,9 = 2845,8 \text{ kJ/mol}$$

Như vậy, $E_{C-C} + 6E_{C-H} = 2845,8$ kJ/mol.

Nếu xem liên kết C – H trong phân tử etan có cùng năng lượng với liên kết C – H trong phân tử metan (điều này hoàn toàn cho phép theo quan điểm cấu tạo. Xem giáo trình Cấu tạo chất), có thể tính được năng lượng của liên kết C – C :

$$E_{C-C} = 2845,8 - 6E_{C-H} = 2845,8 - 6\times416,6 = 346,2 \text{ kJ/mol}$$



Hình 2.3. Đồ thị entanpi của C_2H_6

Bằng cách như vậy người ta xác định được năng lượng của các liên kết khác nhau. Trong bảng 2. 3 cho năng lượng của một số liên kết hoá học hay gặp nhất :

***Bảng 2.3.* năng lượng của một số liên kết hoá học[*]**

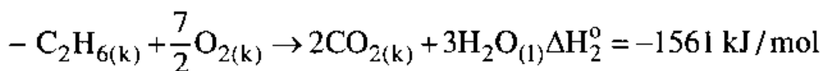
Liên kết đơn			
Liên kết	Năng lượng, kJ/mol	Liên kết	Năng lượng, kJ/mol
H–H	432	N–O	201
H–F	565	O–H	467
H–Cl	427	O–O	146
H–Br	363	O–F	190
H–I	295	O–Cl	203
C–H	413	O–I	234
C–C	347	F–F	154
C–N	305	F–Cl	253
C–O	358	F–Br	237
C–F	485	Cl–Cl	239
C–Cl	339	Cl–Br	218
C–Br	276	Br–Br	193
C–I	240	I–I	149
C–S	259	I–Cl	208
N–H	391	I–Br	175
N–N	160	S–H	347
N–F	272	S–F	327
N–Cl	200	S–Cl	253
N–Br	243	S–Br	218

(*) Theo Steven S. Zumdahl, Chemical Princôples, 5^{th} Ed., Houghton Mifflin Company, Boston - NewYork 2005, trang 608.

Liên kết bội			
Liên kết	Năng lượng, kJ/mol	Liên kết	Năng lượng, kJ/mol
C=C	614	N=O	607
C≡C	839	N=N	418
O=O	495	N≡N	941
C=O	745	C=N	615
C≡O	1072	C≡N	891
C=O trong CO_2	799		

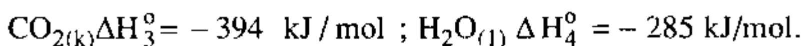
Bài tập áp dụng

Xác định năng lượng của liên kết C – C trên cơ sở các dữ kiện sau :



$$- C_2H_{6(k)} + \frac{7}{2}O_{2(k)} \rightarrow 2CO_{2(k)} + 3H_2O_{(l)} \Delta H_2^o = -1561 \text{ kJ/mol}$$

– Sinh nhiệt tiêu chuẩn :



$CO_{2(k)} \Delta H_3^o = -394$ kJ/mol ; $H_2O_{(l)}$ $\Delta H_4^o = -285$ kJ/mol.



– Than chì $\rightarrow C_{(k)}$ $\quad \Delta H_1^o = 717$ kJ/mol .

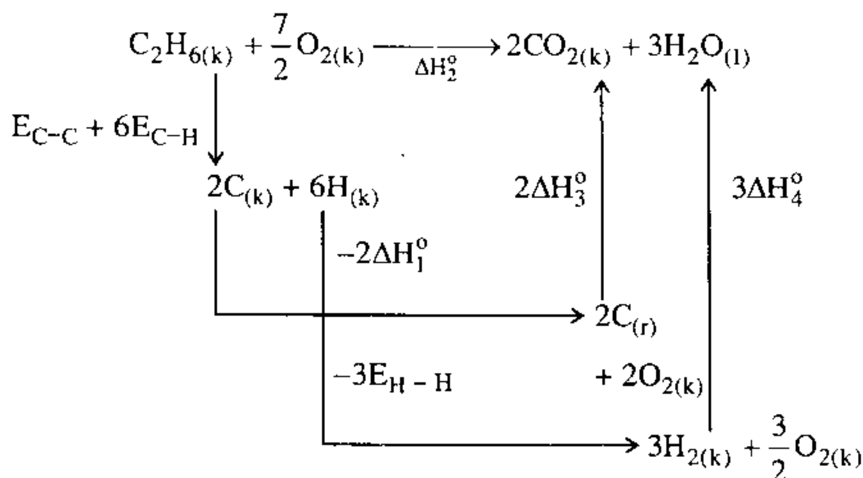
– Năng lượng liên kết :

$$E_{H-H} = 432 \text{ kJ/mol} ;$$

$$E_{C-H} = 411 \text{ kJ/mol.}$$

Giải :

Dựa vào các dữ kiện của bài toán có thể xây dựng chu trình như sau :



Áp dụng định luật Hess cho chu trình này, ta được :

$$\Delta H_2^o = E_{C-C} + 6E_{C-H} - 2\Delta H_1^o - 3E_{H-H} + 2\Delta H_3^o + 3\Delta H_4^o.$$

Thay các giá trị bằng số vào hệ thức này sẽ thu được :

$$E_{C-C} = 346 \text{ kJ/mol}.$$

Năng lượng mạng lưới tinh thể ion

Phần lớn các chất rắn có cấu tạo tinh thể. Trong tinh thể các phần tử cấu trúc (nguyên tử, phân tử, ion) liên kết với nhau. Độ mạnh của các liên kết này được đặc trưng bằng *năng lượng mạng lưới tinh thể*, kí hiệu là U_{tt}. Người ta quy ước định nghĩa :

Năng lượng mạng lưới tinh thể của một chất là lượng nhiệt cần thiết để chuyển một mol chất đó từ trạng thái tinh thể thành các phần tử cấu trúc ở thể khí.

Đối với mạng tinh thể ion (các phần tử cấu trúc là các ion dương và âm) có thể tính chính xác năng lượng mạng lưới tinh thể khi biết các đại lượng nhiệt hoá học khác như sinh nhiệt của chất, nhiệt thăng hoa, nhiệt phân li, năng lượng ion hoá, ái lực với electron v.v...

Ái lực với electron của một nguyên tố là hiệu ứng nhiệt của quá trình một mol nguyên tử của nguyên tố đó (ở thể khí) kết hợp với electron tự do để tạo thành ion âm tương ứng (ở thể khí).

Chúng ta xét một ví dụ điển hình : xác định năng lượng mạng lưới tinh thể của NaCl.

Mối liên hệ giữa năng lượng mạng lưới tinh thể của NaCl ($U_{tt,NaCl}$) với :

– Sinh nhiệt của NaCl ; $\Delta H^o_{NaCl} = -410,8$ kJ / mol ,

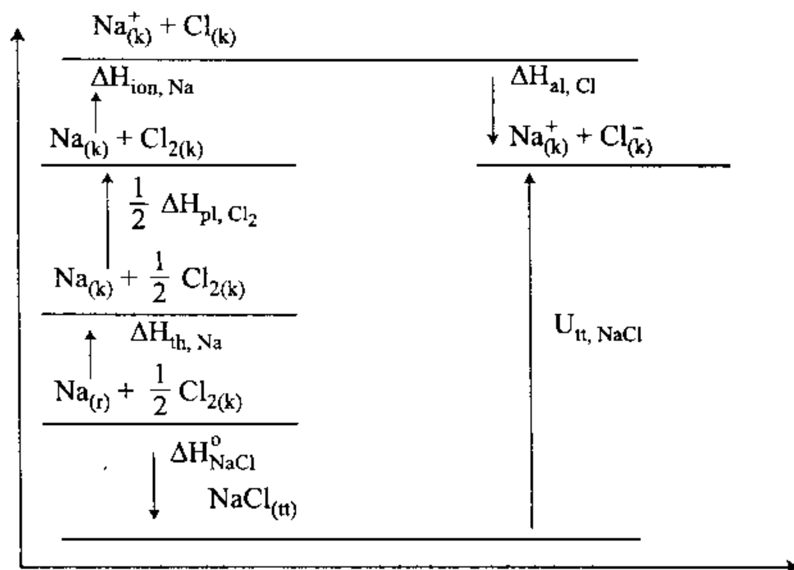
– Nhiệt thăng hoa của Na, $\Delta H_{th,Na} = 108,7$ kJ/mol,

– Nhiệt phân li của clo, $\Delta H_{pl,Cl_2} = 244,3$ kJ/mol,

– Năng lượng ion hoá của Na, $\Delta H_{ion,Na} = 502$ kJ/mol,

– Ái lực với electron của clo, $\Delta H_{al,Cl} = -370,2$ kJ/mol.

được thể hiện trên đồ thị entanpi của NaCl (hình 2.4). Chu trình này được gọi là chu trình Born – Haber (Booc-nơHabơ).



Hình 2.4. Đồ thị entanpi của NaCl

Từ đồ thị entanpi, ta có :

$$U_{tt,NaCl} = -\Delta H^{o}_{NaCl} + \Delta H_{th,Na} + \frac{1}{2}\Delta H_{pl},Cl_2 + \Delta H_{ion,Na} + \Delta H_{al,Cl}$$

$$= -(-410,8) + 108,7 + \frac{1}{2}.244,3 + 5020 + (-370,2)$$

$$= 773,6 \text{ kJ/mol.}$$

Chú ý : Trong thực tế năng lượng mạng lưới tinh thể U_{tt} được tính toán lí thuyết dựa trên cấu trúc hình học của mạng lưới tinh thể (xem giáo trình Cấu tạo chất). Vì vậy người ta thường dùng chu trình Born – Haber để xác định ái lực với electron của các nguyên tố, một đại lượng rất khó xác định bằng thực nghiệm.

Nhiệt hiđrat hoá của các ion

Thực nghiệm cho thấy quá trình hoà tan cũng kèm theo hiệu ứng nhiệt, gọi là *nhiệt hoà tan*. Ví dụ, nhiệt hoà tan của NaCl là 3,7 kJ/mol.

Mặt khác, thực nghiệm cũng cho thấy rằng, khi hoà tan các hợp chất ion, trong dung dịch tồn tại các ion. Như vậy, trong quá trình hoà tan đã xảy ra sự phá vỡ mạng lưới tinh thể của chất tan. Quá trình này, như đã biết, đòi hỏi cung cấp một năng lượng khá lớn. Chẳng hạn, 774,0 kJ/mol trong trường hợp NaCl.

Từ đây xuất hiện câu hỏi, tại sao quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể đòi hỏi cung cấp một lượng năng lượng lớn như vậy mà nhiệt hoà tan lại rất bé ? Câu trả lời là : các ion được tạo thành do sự phá vỡ mạng lưới tinh thể của chất tan không tồn tại ở dạng tự do như các ion ở thể khí mà tương tác với dung môi (ở đây là nước). Quá trình tương tác giữa các ion của chất tan với các phân tử nước được gọi là *quá trình hiđrat hoá*, còn các sản phẩm tạo thành được gọi là các *ion hiđrat hoá*. Quá trình hiđrat hoá về bản chất là một quá trình hoá học phát nhiệt. Hiệu ứng nhiệt của quá trình này được gọi là *nhiệt hiđrat hoá của ion*.

Chính những lượng nhiệt sinh ra trong quá trình hiđrat hoá các ion đã được dùng để bù đắp lại lượng nhiệt cần tiêu thụ để phá vỡ mạng lưới tinh thể.

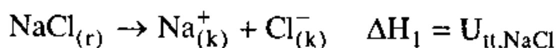
Một cách khái quát có thể nói rằng quá trình hoà tan một chất vào trong nước để tạo thành dung dịch là tổ hợp của hai quá trình thành phần :

– Quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể của chất tan để tạo thành các ion tự do, được gọi là quá trình vật lí. Quá trình này thu nhiệt.

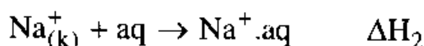
– Quá trình hiđrat hoá của các ion vừa được tạo thành, được gọi là quá trình hoá học. Quá trình này phát nhiệt.

Hiệu ứng nhiệt cần quá trình tổng cộng – nhiệt hoà tan – sẽ là tổng hiệu ứng nhiệt của hai quá trình thành phần này.

Ví dụ, quá trình hoà tan của NaCl có thể biểu diễn như sau :



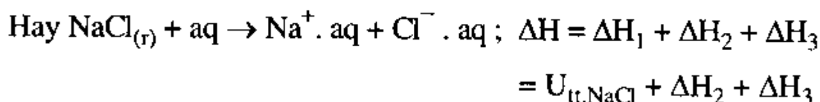
$$NaCl_{(r)} \rightarrow Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)} \quad \Delta H_1 = U_{tt,NaCl}$$



$$Na^+_{(k)} + aq \rightarrow Na^+.aq \quad \Delta H_2$$



$$Cl^-_{(k)} + aq \rightarrow Cl^-.aq \quad \Delta H_3$$



Hay $NaCl_{(r)} + aq \rightarrow Na^+.aq + Cl^-.aq$; $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

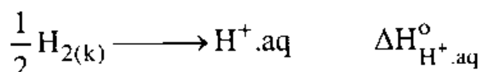
$$= U_{tt,NaCl} + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Như vậy, có thể tính được nhiệt hoà tan của một chất bất kì nếu biết năng lượng mạng lưới tinh thể của chất và năng lượng hiđrat hoá của các ion tương ứng của nó.

Việc xác định năng lượng hiđrat hoá của các ion bằng thực nghiệm gặp khó khăn vì các ion dương và âm luôn luôn đi kèm nhau, không thể tách riêng được phần nhiệt do mỗi ion đóng góp. Để khắc phục khó khăn này người ta quy ước một đại lượng, gọi là *sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hiđrat hoá với* định nghĩa :

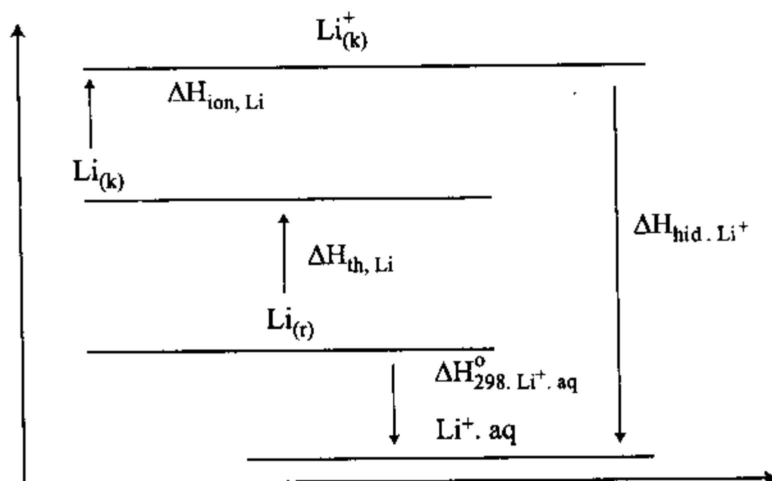
Sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hiđrat hoá là hiệu ứng nhiệt của quá trình tạo thanh một mol ion hiđrat hoá từ đơn chất ở trạng thái chuẩn.

Ví dụ, sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion H^+ . aq là hiệu ứng nhiệt của quá trình :



$$\frac{1}{2}H_{2(k)} \longrightarrow H^+.aq \qquad \Delta H^o_{H^+.aq}$$

Mối liên hệ giữa nhiệt hiđrat hoá của một ion và sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hiđrat hoá được thể hiện trên đồ thị entanpi qua ví dụ của ion Li^+.aq được trình bày trên hình 2.5 :

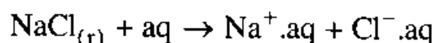


Hình 2.5. Đồ thị entanpi của ion Li^+.aq

Từ đồ thị chúng ta thấy rằng để tính nhiệt hiđrat hoá của ion cần biết sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hiđrat hoá. Để xác định sinh nhiệt tiêu chuẩn của các ion người ta quy ước : *sinh nhiệt tiêu chuẩn của H^+. aq bằng không.* Trên cơ sở này người ta tính được sinh nhiệt tiêu chuẩn và nhiệt hiđrat hoá của các ion khác. Sau đây là sinh nhiệt tiêu chuẩn của một số ion hiđrat hoá :

Ion	ΔH^o (kJ/mol)	Ion	ΔH^o (kJ/mol)
$Na^+.aq$	–239,6	$OH^-.aq$	–228,5
$Mg^{2+}.aq$	–461,9	$Cl^-.aq$	–167,4
$Al^{3+}.aq$	–524,6	$NO_3^-.aq$	–206,5
$Th^{4+}.aq$	–765,6	$S_2O_3^{2-}.aq$	–609,6

Chú ý : Khi đã biết sinh nhiệt tiêu chuẩn của các ion hiđrat hoá, có thể xác định nhiệt hoà tan của hợp chất tương ứng theo quy tắc tính ΔH theo sinh nhiệt tiêu chuẩn. Ví dụ, đối với quá trình :



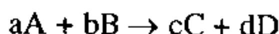
$$NaCl_{(r)} + aq \rightarrow Na^+.aq + Cl^-.aq$$

ΔH^o_{298} (kJ/mol) : –410, 8   –239,6   –1674

$\Delta H = -239,6 + (-167,4) - (-410,8) = 3,8$ kJ/mol.

4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Định luật Kirchoff (Kiếcsốp).

Trong trường hợp tổng quát, các phản ứng hoá học được biểu diễn bằng phương trình :



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Ở đây : A, B là các chất phản ứng (chất đầu) ; C, D là các chất sản phẩm : a, b, c, d là hệ số phân tử của các chất tương ứng trong phương trình phản ứng cân bằng.

Theo nguyên lí I của nhiệt động học :

$$\Delta H = \sum H_{sp} - \sum H_{cd}$$

$$= cH_C + dH_D - (aH_A + bH_B)$$

Nếu lấy đạo hàm của ΔH theo T, tức là tìm sự biến thiên của ΔH theo nhiệt độ ta có :

$$\partial(\Delta H / \partial T)_p = c(\partial H_C / \partial T)_p + d(\partial H_D / \partial T)_P$$

$$- [a(\partial H_A / \partial T)_p + b(\partial H_B / \partial T)_p]$$

Vì $(\partial H / \partial T)_p = C_p$. nên :

$$\partial(\Delta H / \partial T)_p = cC_{p,C} + dC_{p,D} - (aC_{p,A} + bC_{p,B}) = \Delta C_p$$

hay $d\Delta H = \Delta C_p \cdot dT$

Nếu lấy tích phân biểu thức này, ta có :

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

hay : $$\boxed{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT} \qquad (2.18)$$

Công thức này là biểu thức của định luật Kirchoff.

Trong trường hợp T_1 và T_2 khác nhau không nhiều lắm, người ta giả thiết rằng nhiệt dung của các chất không phụ thuộc vào nhiệt độ. Lúc đó ΔC_p = const, biểu thức của định luật Kirchoff trở thành :

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p.(T_2 - T_1) \qquad (2.19)$$

Trong trường hợp chung, nhiệt dung là một hàm số của nhiệt độ và có dạng tổng quát :

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Với a, b, c là những hằng số đối với từng chất xác định.

Ví dụ :

$$C_{p,H_2} = 6,52 + 0,78.10^{-3}.T + 0,36.10^5.T^{-2}$$

$$C_{p,O_2} = 7,16 + 1,00.10^{-3}.T + 0,4.10^5.T^{-2}$$

Trong những trường hợp đó việc tính biến thiên của ΔH theo nhiệt độ được thực hiện theo công thức (2.18).

Bài tập áp dụng

Người ta cho biết hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng tổng hợp nước ở 298 K(P khí quyển) và nhiệt dung mol đẳng áp của các cấu tử tương ứng là : H_2–C_1 ; O_2–C_2 ; H_2O–C_3 ; $H_2O_{(k)}$ – C_4 (giá trị trung bình, không phụ thuộc vào nhiệt độ).

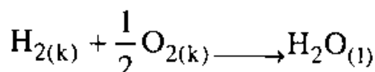
Ẩn nhiệt bay hơi của nước ở 373K (T_1) là L.

Tính hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng ở T_2 = 350K và ở T_3 = 400K.

Giải :

– Ở T_2 = 350K.

Phản ứng ở 298K và 350K sử dụng các cấu tử ở cùng trạng thái vật lí :



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

Người ta có thể áp dụng trực tiếp định luật Kirchoff dưới dạng tích phân :

$$\int_{T_o}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_o}^{T_2} \Delta C_p dT = \int_{T_o}^{T_2} (C_3 - C_1 - \frac{1}{2}C_2)\, dT$$

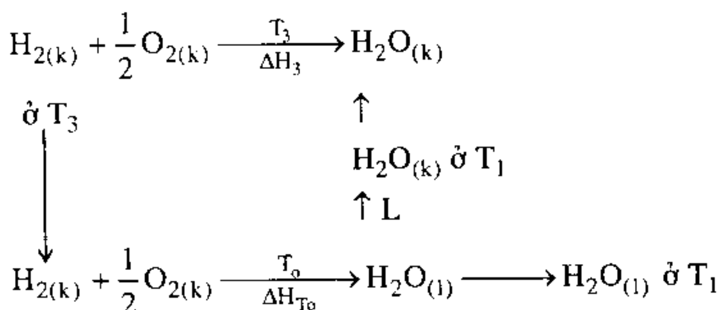
Với T_o = 298K.

Lấy tích phân sẽ được :

$$\Delta H_{T2} - \Delta H_{To} = \Delta C_p(T_2 - T_o) = (C_3 - C_1 - \frac{1}{2}C_2).(T_2 - T_o)$$

– Ở T_3 = 400K. Các phản ứng ở T_o và T_3 khác nhau bởi trạng thái vật lí của một trong các cấu tử : ở đây là nước.

Có thể xây dựng chu trình sau :



Là một hàm trạng thái, biến thiên entanpi không phụ thuộc vào đường đi. Do đó :

$$\Delta H_{T_3} = \int_{T_3}^{T_o} (C_1 + \frac{1}{2}C_2)\, dT + \Delta H_{To} + \int_{T_o}^{T_1} C_3 dT + \int_{T_1}^{T_3} C_4 dT + L$$

$$= \Delta H_{To} + (C_4 - C_1 - \frac{1}{2}C_2).(T_3 - T_1) +$$

$$+ (C_3 - C_1 - \frac{1}{2}C_2).(T_1 - T_o) + L\,.$$

2.3. CHIỀU HƯỚNG DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC. NGUYÊN LÍ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.3.1. Mở đầu

Khi mở đầu chương này chúng ta đã nhận xét rằng một trong hai câu hỏi lớn được đặt ra khi nghiên cứu một phản ứng hoá học nào đó là trong điều kiện nào thì phản ứng đó xảy ra và xảy ra đến mức độ nào. Việc nghiên cứu nguyên lí I của nhiệt động học (phần 2.2) chưa giúp gì chúng ta trong việc trả lời câu hỏi này, bởi vì đối với một phản ứng nào đó ở những điều kiện xác định, nếu nó xảy ra theo một chiều nào đó (gọi là chiều thuận) với hiệu ứng nhiệt ΔH (giả sử $\Delta H < 0$), thì cũng ở những điều kiện đó, theo định luật bảo toàn năng lượng (nguyên lí I), nếu cung cấp

cho nó một lượng nhiệt như vậy thì phản ứng có thể xảy ra theo chiều ngược lại (chiều nghịch). Tuy nhiên, thực tế không hoàn toàn như vậy. Nhiều phản ứng, trong những điều kiện xác định, chỉ xảy ra theo một chiều xác định. Như vậy, cái gì là tiêu chuẩn để xác định chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học ?

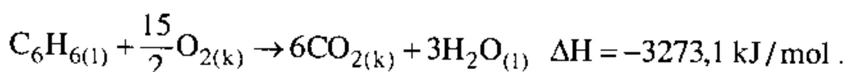
Trong phần này chúng ta sẽ chứng minh rằng có một tiêu chuẩn như vậy. Đó là *thế đẳng áp – đẳng nhiệt G*.

Người ta gọi những phản ứng mà trong những điều kiện đã cho xác định chỉ xảy ra theo một chiều xác định là những *phản ứng một chiều* hay *phản ứng tự diễn biến*.

Có thể nhận xét rằng, phần lớn các phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$) đều tự diễn biến. Ví dụ, các phản ứng :



$$C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol},$$



$$C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2}O_{2(k)} \rightarrow 6CO_{2(k)} + 3H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -3273,1 \text{ kJ/mol}.$$

Trong các phản ứng phát nhiệt, entanpi H của hệ giảm. Vì entanpi là dự trữ năng lượng của hệ(*) nên có thể xem tính tự diễn biến của các quá trình hoá học khi entanpi giảm tương tự với tính tự diễn biến của các quá trình vật lí khi thế năng giảm. Nói cách khác, có thể xem entanpi như là thế năng của các hệ hoá học, và tính tự diễn biến của các quá trình được quyết định bởi khuynh hướng giảm thế năng của hệ, để đạt đến một trạng thái có năng lượng thấp hơn, bền vững hơn.

Tuy nhiên, nếu như trong Vật lí học, mọi quá trình giảm thế năng đều tự diễn biến, thì trong hoá học vấn đề không hoàn

---

(*) *Trong biểu thức $H = U + PV$, số hạng PV cũng có thứ nguyên của năng lượng [$PV = (F/S).S.l$ với F : lực ; S : diện tích ; l : chiều dài. Do đó $PV = F.l$ = lực. quãng đường]. PV đặc trưng cho khả năng sinh công (công giãn nở). Như vậy, entanpi bao gồm nội năng và năng lượng giãn nở tiềm ẩn trong hệ. Người ta nói entanpi là dự trữ năng lượng toàn bộ của hệ.*

toàn như vậy. Có những quá trình, tuy $\Delta H = 0$ hay $\Delta H > 0$, nhưng vẫn tự diễn biến. Chẳng hạn :

– Quá trình khuếch tán của các khí là tự diễn biến nhưng $\Delta H = 0$,

– Các quá trình nóng chảy, bay hơi là tự diễn biến nhưng $\Delta H > 0$,

– Phản ứng $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ có $\Delta H = 63,0$ kJ/mol > 0, nhưng tự diễn biến v.v...

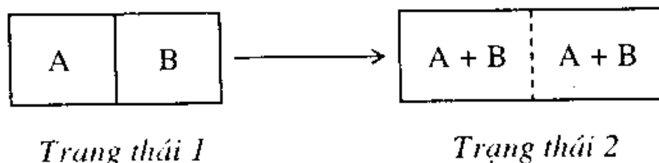
Như vậy, ngoài khuynh hướng giảm entanpi, được gọi là *yếu tố entanpi*, còn một yếu tố khác cũng tác động lên chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học. Đó là *yếu tố entropi*. Tác động tổ hợp của yếu tố entanpi và yếu tố entropi được thể hiện qua thế đẳng áp – đẳng nhiệt G mà biến thiên của nó sẽ là động lực của sự tiến triển của quá trình.

2.3.2. Entropi

1. Mức độ hỗn loạn của hệ và chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học.

Việc quan sát các quá trình tự diễn biến trong đó $\Delta H = 0$ hay $\Delta H > 0$ cho thấy rằng trong các quá trình này hệ chuyển từ trạng thái có mức độ hỗn loạn thấp sang trạng thái có mức độ hỗn loạn cao hơn. ví dụ :

– Đối với quá trình khuếch tán (hay trộn lẫn) các khí. Giả sử có hai buồng cách nhau bằng một vách ngăn (hình 2.6), một buồng chứa khí A, một buồng chứa khí B (trạng thái 1).



Trạng thái 1 *Trạng thái 2*

Hình 2.6

Nếu bỏ vách ngăn giữa hai buồng, dễ dàng thấy rằng cả hai khí A và B sẽ khuếch tán để chiếm toàn bộ thể tích của cả hai buồng (trạng thái 2). Nếu so sánh mức độ hỗn loạn của hệ ở trạng thái 1 và trạng thái 2 ta thấy rằng ở trạng thái 2 mức độ hỗn loạn của hệ cao hơn vì ở trạng thái này các phân tử của hai khí xen lẫn với nhau và mỗi phân tử khí chuyển động trong một không gian lớn hơn, bằng tổng thể tích của hai buồng ban đầu. Như vậy, quá trình chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 là tự diễn biến vì trong quá trình này hệ chuyển từ trạng thái có độ hỗn loạn thấp sang trạng thái có độ hỗn loạn cao hơn.

– Đối với quá trình nóng chảy, khi một chất rắn nóng chảy mức độ hỗn loạn của hệ cũng tăng lên vì ở trạng thái rắn, các nguyên tử, ion hay phân tử chỉ dao động xung quanh những vị trí cố định là các nút của mạng lưới tinh thể, trong khi ở trạng thái lỏng các phần tử này chuyển động tương đối tự do trong toàn bộ không gian mà chất lỏng chiếm. Tính tự diễn biến của quá trình cũng được quyết định bởi sự tăng mức độ hỗn loạn của hệ.

– Đối với phản ứng phân huỷ N_2O_4. Khi phản ứng xảy ra, số phân tử khí tăng gấp đôi, mức độ hỗn loạn của hệ tăng lên. Do đó quá trình là tự diễn biến, ngay cả khi phản ứng phải thu nhiệt ($\Delta H = 63{,}0$ kJ/mol).

2. Entropi và mức độ hỗn loạn, Định nghĩa entropi

Để đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ người ta dùng một đại lượng, gọi là *entropi*, kí hiệu là S. Khi hệ chuyển từ trạng thái 1(trạng thái đầu) sang trạng thái 2(trạng thái cuối) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 \approx \ln \frac{\text{mức độ hỗn loạn ở trạng thái 2}}{\text{mức độ hỗn loạn ở trạng thái 1}} \quad (2.20)$$

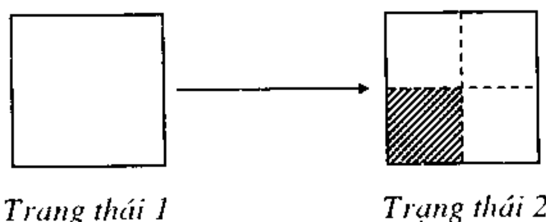
Như đã nhận xét ở trên, trong các quá trình tự diễn biến mức độ hỗn loạn tăng, và do đó $\Delta S > 0$. Người ta nói : *trong các hệ cô lập, nếu quá trình là tự diễn biến thì $\Delta S > 0$.*

3. Entropi và xác suất nhiệt động học. Phát biểu nguyên lí II dưới dạng thống kê

Để đặc trưng định lượng mức độ hỗn loạn của một hệ người ta dùng đại lượng *xác suất nhiệt động học* W của số.

Xác suất nhiệt động học của một hệ là tổng số các trạng thái vi mô của nó. Ở đây chữ "trạng thái vi mô" chỉ các cách sắp xếp của các phân tử trong hệ. Một hệ có mức độ hỗn loạn càng cao thì số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô càng lớn và do đó xác suất nhiệt động học của nó càng lớn.

Có thể minh hoạ điều này qua ví dụ sau : Giả sử có N phân tử khí (khí lí tưởng) chứa trong một bình có thể tích V (trạng thái 1). Xét trường hợp N phân tử khí này tập trung trong một phần thể tích của bình, chẳng hạn V/4 (trạng thái 2).



Trạng thái 1 *Trạng thái 2*

Dễ dàng thấy rằng quá trình chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 là không tự diễn biến. Chúng ta sẽ khẳng định điều này qua việc xét xác suất nhiệt động học của hệ ở các trạng thái tương ứng.

Nếu gọi p là xác suất của hiện tượng 1 phân tử khí có mặt trong toàn bộ thể tích V của bình. Xác suất có mặt của 1 phân tử khí trong V/4 sẽ là p/4.

Đối với trạng thái 1, N phân tử sẽ chiếm toàn bộ thể tích của bình, xác suất của hiện tượng N phân tử khí có mặt trong toàn bộ thể tích của bình sẽ là :

$$W_1 = \underbrace{p.p.p...p}_{(N \text{ lần})} = p^N.$$

Đối với trạng thái 2, xác suất của hiện tượng N phân tử khí dồn vào 1/4 thể tích của bình sẽ là :

$$W_2 = \underbrace{p/4.p/4.p/4...p/4}_{\text{(N lần)}} = (p/4)^N$$

Nếu so sánh W_1 và W_2 ta thấy :

$$W_1 : W_2 = p^N : (p/4)^N = 4^N.$$

Tỉ số $W_1 : W_2$ càng lớn khi phần thể tích của hệ ở trạng thái 2 càng bé và số phân tử khí trong hệ càng lớn.

W_1 và W_2 chính là xác suất nhiệt động học của hệ ở trạng thái 1 và trạng thái 2.

Ở trạng thái 1, các phân tử chiếm toàn bộ thể tích của bình, không gian lớn, các phân tử chuyển động tự do hơn, mức độ hỗn loạn của hệ cao hơn, còn ở trạng thái 2, các phân tử bị dồn ép vào một không gian bé hơn, chuyển động của các phân tử kém tự do hơn, do đó mức độ hỗn loạn của hệ thấp hơn.

Như vậy, rõ ràng là khi mức độ hỗn loạn của một hệ càng cao thì xác suất nhiệt động học của nó càng lớn, và ngược lại, và do đó xác suất nhiệt động học là thước đo mức độ hỗn loạn của hệ.

Từ mối liên hệ trên giữa mức độ hỗn loạn và xác suất nhiệt động học, người ta viết lại biểu thức (2.20) dưới dạng sau :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k.\ \ln W_2/W_1 \qquad (2.21)$$

Ở đây : k là hệ số tỉ lệ, nó chính là hằng số Boltzman (Bônzơman)

W_2 là xác suất nhiệt động học của hệ ở trạng thái 2,

W_1 là xác suất nhiệt động học của hệ ở trạng thái 1,

Biểu thức (2.21) được xem là một cách phát biểu của nguyên lí II của nhiệt động học.

4. Entropi ở nhiệt độ thấp. Nguyên lí III của nhiệt động học. Đơn vị entropi

Từ biểu thức (2.21) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k.\ln W_2/W_1$$

Người ta có thể viết :

$$S_2 = k.\ln W_2 + const$$

$$S_1 = k.\ln W_1 + const$$

Hay nói chung

$$S = k.\ln W + const$$

Như vậy, để tính entropi tuyệt đối của một hệ nào đó cần phải biết xác suất nhiệt động học của hệ và hằng số const. Để xác định giá trị của hằng số const người ta cho rằng ở không độ tuyệt đối (0K) các chất tinh thể tinh khiết chỉ có một cách sắp xếp duy nhất, nghĩa là W = 1. Lúc đó :

$$S_{0K} = k\ln 1 + const = 0 + const = const$$

Thực tế người ta không thể xác định được giá trị của hằng số const. Do đó người ta quy ước :

$$S_{0K} = const = 0$$

Đó là nguyên lí Nernst (Necxtơ) hay *nguyên lí III của nhiệt động học.*

Như vậy, theo nguyên lí III của nhiệt động học

$$S = k.\ln W$$

và từ đó có thể tính được entropi tuyệt đối của hệ khi biết xác suất nhiệt động học của nó.

Thông thường entropi được tính cho 1 mol phân tử. Lúc đó :

$S = N.k.\ln W$ N : Số Avogadro

Do đó : $S = R\ln W$ R : Hằng số khí.

Vì xác suất nhiệt động học là đại lượng không có thứ nguyên cho nên entropi mang thứ nguyên của hằng số khí R. Trong các

sách tra cứu người ta cho entropi tiêu chuẩn (T = 298K, P = 101325Pa) của các chất, kí hiệu là S^o_{298}. Trong bảng 2.4 cho entropi tiêu chuẩn của một số chất.

***Bảng 2.4*. Entropi tiêu chuẩn của một số chất**

Chất	S^o_{298}, (J/mol.K)
$H_{2(k)}$	130,5
$O_{2(k)}$	205,0
$Cl_{2(k)}$	223,0
$N_{2(k)}$	191,5
$HCl_{(k)}$	186,6
$H_2O_{(k)}$	188,7
$H_2O_{(l)}$	69,9
$NO_{(k)}$	210,6
$CO_{2(k)}$	213,6
$CH_{4(k)}$	186,1

Cũng như entanpi, entropi là đại lượng đặc trưng cho trạng thái của hệ, nó là *một hàm trạng thái*, biến thiên entropi trong một quá trình chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ mà không phụ thuộc vào cách thức thực hiện quá trình đó như thế nào (nguyên lí trạng thái đầu và trạng thái cuối).

Từ bản chất của entropi (đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ) dễ dàng rút ra những tính chất sau của entropi :

– Entropi tăng theo nhiệt độ : Khi nhiệt độ tăng thì entropi tăng và ngược lại.

– Hệ càng phức tạp thì entropi càng lớn.

– Đối với cùng một chất thì entropi của trạng thái khí lớn hơn entropi của trạng thái lỏng, còn entropi của trạng thái lỏng thì lớn hơn entropi của trạng thái rắn. Ví dụ, entropi của hơi nước, nước lỏng và nước đá tương ứng bằng 188,7 ; 69,9 ; và 39,3 J/molK.

5. Mối liên hệ giữa biến thiên entropi và hiệu ứng nhiệt của quá trình

Từ các định luật Carnot (Cácnô) (sẽ nghiên cứu trong giáo trình Hoá lí) người ta đã chứng minh được rằng :

Trong quá trình thuận nghịch

$$\Delta S = \int \delta Q / T \qquad (2.22)$$

Trong quá trình không thuận nghịch

$$\Delta S > \int \delta Q / T \qquad (2.23)$$

(Đây cũng là một cách phát biểu nguyên lí II của nhiệt động học do Gibson (Gipxơn) đề nghị.)

Như vậy, trong quá trình đẳng nhiệt, T = const, ta có :

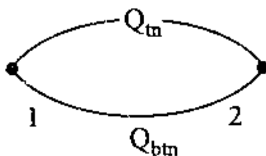
– Đối với quá trình thuận nghịch $\Delta S = Q_{tn}/T$; (2.24)

– Đối với quá trình không thuận nghịch $\Delta S > Q_{btm}/T$. (2.25)

Giả sử có một hệ nào đó, chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng hai con đường khác nhau : một con đường thuận nghịch và một con đường không thuận nghịch. Từ các hệ thức (2.24) và (2.25) ta có :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q_{tn}/T > Q_{btn}/T$$

hay $$Q_{tn} > Q_{btn} \qquad (2.26)$$



Người ta nói rằng *hiệu ứng nhiệt trong quá trình thuận nghịch là cực đại.*

6. Tính biến thiên entropi trong một số trường hợp thông dụng

a) Nguyên tắc chung. Như đã nói ở phần trên, vì entropi là một hàm trạng thái, biến thiên entropi của hệ khi chuyển từ

trạng thái 1 sang trạng thái 2 không phụ thuộc vào chỗ quá trình là thuận nghịch hay bất thuận nghịch. Mặt khác, do

$$\Delta S = \int \delta Q_{tn} / T > \int \delta Q_{btn} / T$$

cho nên, để tính biến thiên entropi người ta phải tìm một quá trình thuận nghịch nào đó, khi đó :

$$\Delta S = \int \delta Q_{tn} / T$$

b) Biến thiên entropi của khí lí tưởng trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt

Giả sử 1 mol khí lí tưởng chuyển từ trạng thái 1 (V_1 ; P_1 ; T) sang trạng thái 2 (V_2 ; P_2 ; T) (vì T = const).

Trạng thái 1 ⟶ Trạng thái 2

(V_1 ; P_1 ; T) (V_2 ; P_2 ; T)

Theo định luật Jun, nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì nhiệt độ không thay đổi nên dU = 0. Theo nguyên lí I của nhiệt động học :

$$dU = \delta Q + \delta Q = \delta Q - PdV = 0$$

hay $\delta Q = PdV$

Khi quá trình là thuận nghịch :

$$\Delta S = \int \delta Q_{tn} / T = \int PdV / T$$

Đối với khí lí tưởng

$$PV = RT \longrightarrow P = RT/V$$

Thay giá trị của P vào biểu thức trên, ta có :

$$\Delta S = \int (RT / TV)dV = \int R d\ln V$$

$$\Delta S = R\ln V_2/V_1 \qquad (2.27)$$

Chú ý : Đối với khí lí tưởng ở T = const, PV = const. Do đó, cũng có thể viết :

$$\Delta S = R\ln \frac{P_1}{P_2} \qquad (2.28)$$

Ví dụ áp dụng : Tính biến thiên entropi khi trộn lẫn n_A mol khí A với n_B mol khí B ở điều kiện đẳng áp – đẳng nhiệt.

Giải :

Gọi V_A là thể tích ban đầu của khí A

V_B là thể tích ban đầu của khí B.

Vì quá trình trộn lẫn là đẳng áp – đẳng nhiệt nên thể tích V của hệ sau khi trộn bằng : $V = V_A + V_B$.

Biến thiên entropi của hệ bằng tổng biến thiên entropi của A và P :

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R\ln\frac{V}{V_A} + n_B R\ln\frac{V}{V_B}$$

$= -n_A R\ln x_A - n_B R\ln x_B$, với x_A và x_B là phần mol của khí A và khí B trong hỗn hợp sau khi trộn

Mặt khác, vì $n_A = x_A . n$ và $n_B = x_B . n$ với $n = n_A + n_B$, nên :

$$\Delta S = -nR\,(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

c) Biến thiên entropi theo nhiệt độ

Xét trường hợp 1 mol chất. Giả sử hệ được cung cấp một lượng nhiệt để chuyển từ nhiệt độ T_1 lên nhiệt độ T_2. Giả thiết là trong hệ không xảy ra một sự chuyển biến nào khác (ví dụ, phản ứng hoá học, chuyển pha...) Phân biệt hai trường hợp :

– Trong quá trình đẳng tích : lượng nhiệt cung cấp cho hệ là

$$Qv = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Do đó :

$$\Delta S = Q/T = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT / T$$

Khi C_v không phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\Delta S = C_V \ln T_2/T_1 \qquad (2.29)$$

– Trong quá trình đẳng áp : lượng nhiệt cung cấp cho hệ là

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Do đó :

$$\Delta S = Q/T = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT / T$$

Khi C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\Delta S = C_p . \ln T_2/T_1 \qquad (2.30)$$

Ví dụ : S^o_{298} của nước là 69,9 J/mol.K. Nhiệt dung mol đẳng áp của nước là 75,3 J/mol.K. Xác định entropi tuyệt đối của nước ở 0^oC.

Giải :

$$S^o_{298} = S^o_{273} + \Delta S_{273-298}$$

$$S^o_{273} = S^o_{298} - \Delta S_{273-298}$$

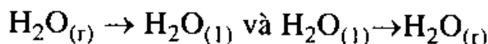
$$\Delta S_{273-298} = \int_{273}^{298} C_p dT / T = C_p . \ln 298/273 = 6,4 \text{ J/mol .K}$$

$$S^o_{273} = 69,9 \text{ J/mol.K} - 6,4 \text{ J/mol.K} = 63,5 \text{ J/mol.K}$$

Entropi tuyệt đối của nước ở 0^oC (273K) bằng 63,5 J/mol.K.

d) Biến thiên entropi trong các quá trình chuyển pha

Mỗi quá trình chuyển pha đều có một nhiệt độ, ở đó quá trình là thuận nghịch. Ví dụ, ở 0^oC quá trình nóng chảy của nước đá là thuận nghịch (khi P = 101325Pa), nghĩa là ở nhiệt độ này xảy ra đồng thời hai quá trình :



$$H_2O_{(r)} \rightarrow H_2O_{(l)} \text{ và } H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(r)}$$

Biến thiên entropi của quá trình chuyển pha ở nhiệt độ này bằng :

$$\Delta S_{cp} = \Delta H_{cp} / T \qquad (2.31)$$

Ở đây ΔH_{cp} là hiệu ứng nhiệt của quá trình chuyển pha.

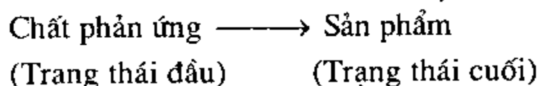
Ví dụ : Quá trình chuyển dạng thù hình từ S_{thoi} sang $S_{đơn}$ tà là thuận nghịch ở 95,4°C. Nhiệt chuyển pha của lưu huỳnh ở nhiệt độ này là 3,0kJ/mol. Xác định biến thiên entropi của quá trình này :

Giải :

$$S_{đt} - S_t = \Delta H_{cp} / T$$
$$= 3.\ 10^3 \text{ J/mol} : (273 + 95,4)\text{K} = 8,1 \text{ J/mol.K}$$

e) Biến thiên entropi của các phản ứng hoá học

Các phản ứng hoá học được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Chất phản ứng ⟶ Sản phẩm

(Trạng thái đầu) (Trạng thái cuối)

Do đó

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum S_{sp} - \sum S_{cđ} \qquad (2.32)$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn :

$$\Delta S^o = \sum S^o_{298,sp} - \sum S^o_{298,cđ} \qquad (2.33)$$

Ví dụ : Tính biến thiên entropi của phản ứng :



$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

Biết S^o_{298} (J/mol. K) 92,7 39,7 213,6

Giải :

$$\Delta S^o = 213,6 + 39,7 - 92,7 = 160,6 \text{ J/mol.K}$$

Nhận xét : Biến thiên entropi dương. Phản ứng là tự diễn biến về phương diện entropi.

2.3.3. Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học

1. Tác động của các yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học

Từ những điều đã xét ở trên ta thấy rằng có hai yếu tố tác động lên chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học. Đó là yếu tố entanpi và yếu tố entropi.

– Quá trình tự diễn biến khi $\Delta H < 0$, nghĩa là khi năng lượng của hệ giảm, hệ chuyển từ trạng thái có năng lượng cao sang trạng thái có năng lượng thấp hơn, do đó trở thành bền vững hơn.

– Quá trình tự diễn biến khi $\Delta S > 0$, nghĩa là hệ chuyển từ trạng thái có độ hỗn loạn thấp sang trạng thái có độ hỗn loạn cao hơn, có độ tự do cao hơn.

Có thể nhận xét rằng hai yếu tố này tác động đồng thời lên hệ, nhưng theo hai chiều ngược nhau. Thật vậy :

– Về phương diện hoá học, entanpi giảm khi các nguyên tử kết hợp với nhau để tạo thành các phân tử với các liên kết bền vững. Nhưng, trong trường hợp đó biến thiên entropi $\Delta S < 0$ vì độ hỗn loạn của hệ giảm đi.

– Ngược lại, khi $\Delta S > 0$, nghĩa là yếu tố entropi là thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình, thì hệ lại hấp thụ năng lượng để phá vỡ các liên kết của các phần tử, do đó entanpi của hệ tăng lên.

Nói cách khác, trong mỗi quá trình luôn luôn có sự cạnh tranh giữa hai yếu tố : yếu tố entanpi (giảm năng lượng) và yếu tố entropi (tăng mức độ hỗn loạn). Trong cuộc cạnh tranh này yếu tố nào mạnh hơn sẽ quyết định chiều hướng của quá trình.

Sự cạnh tranh của yếu tố entanpi và yếu tố entropi được thể hiện qua đại lượng thế đẳng áp – đẳng nhiệt G (còn gọi tắt là thế đẳng áp hay thế Gibbs).

2. Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều hướng diễn biến của quá trình

Theo nguyên lí I :

$$dU = \delta Q + \delta A \qquad (2.2)$$

Theo nguyên lí II, trong quá trình thuận nghịch :

$$dS = \delta Q / T \qquad (2.22)$$

Kết hợp hai nguyên lí, trong trường hợp tổng quát, nếu xem công A gồm công giãn nở (PdV) và công có ích $\delta A'$, ta có :

$$dU = \delta Q - PdV + \delta A'$$

$$= TdS - PdV + \delta A'$$

hay $$\delta A' = dU - TdS + PdV$$

Khi lấy tích phân, ta được :

$$A' = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$$

$$= U_2 - U_1 - T.(S_2 - S_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1)$$

$$= (U + PV - TS)_2 - (U + PV - TS)_1$$

Nếu thay U + PV = H, ta có :

$$A' = (H - TS)_2 - (H - TS)_1$$

Biểu thức thu được cho thấy công có ích nhận được bằng hiệu số của H–TS ở trạng thái cuối và trạng thái đầu. Điều này nói lên rằng đại lượng H–TS là một đại lượng đặc trưng cho hệ và là một hàm trạng thái của hệ. Đại lượng này được gọi là *thế đẳng áp – đẳng nhiệt*, hay gọi tắt là thế đẳng áp. Nó cũng có tên là thế Gibbs, gọi theo tên người có nhiều công lao trong việc nghiên cứu nhiệt động học.

Như vậy, khi đặt $$G = H - TS \qquad (2.34)$$

$$A' = G_2 - G_1 = \Delta G \qquad (2.35)$$

Người ta nói, công có ích thu được khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác bằng biến thiên của thế đẳng áp – đẳng nhiệt của hệ trong quá trình đó. Ý nghĩa vật lí của vấn đề này sẽ được làm sáng tỏ thêm về sau :

Từ : $$G = H - TS$$

Nếu lấy vi phân toàn phần của G

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Biến thiên của G khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 sẽ là :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

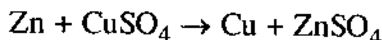
Trong quá trình đẳng áp – đẳng nhiệt (điều kiện thường gặp của các phản ứng hoá học) $\Delta T = 0$. Khi đó :

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \qquad (2.36)$$

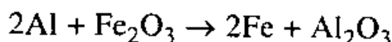
Biểu thức này biểu diễn tác động tổng hợp của hai yếu tố entanpi và entropi

Thật vậy, chúng ta hãy phân tích các trường hợp có thể xảy ra :

– Khi $\Delta S = 0$, nghĩa là đối với quá trình trong đó không có sự thay đổi mức độ hỗn loạn, hay sự thay đổi là không đáng kể, chẳng hạn trong các phản ứng kiểu :



$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$



$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

Yếu tố entropi không ảnh hưởng đến chiều hướng diễn biến của quá trình. Quá trình chỉ chịu ảnh hưởng của yếu tố entanpi. Nó sẽ tự diễn biến khi $\Delta H < 0$

Vì $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Khi $\Delta S = 0$, $\Delta G = \Delta H$.

Quá trình tự diễn biến khi $\Delta H < 0$, nghĩa là $\Delta G < 0$.

– Khi $\Delta H = 0$, nghĩa là đối với những quá trình không có sự hấp thụ hay giải phóng năng lượng, chẳng hạn quá trình khuếch tán của các khí, chỉ có yếu tố entropi ảnh hưởng đến chiều

hướng diễn biến của quá trình. Quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta S > 0$. Vì $\Delta H = 0$, $\Delta 0 = - T\Delta S < 0$.

– Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Cả hai yếu tố entanpi và entropi cùng thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình. Khi đó $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

– Khi $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$. Cả hai yếu tố entanpi và entropi cùng không thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình. Quá trình không thể tự xảy ra được. Khi đó $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$.

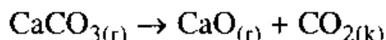
– Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: Quá trình được thúc đẩy bởi yếu tố entanpi, nhưng bị cản trở bởi yếu tố entropi. Trong trường hợp này rõ ràng là quá trình chỉ có thể tự diễn biến khi yếu tố entanpi mạnh hơn yếu tố entropi, hay $|\Delta H| > |T\Delta S|$ nghĩa là $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

– Trong trường hợp ngược lại, khi $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, nghĩa là yếu tố entanpi cản trở quá trình, còn yếu tố entropi thúc đẩy quá trình. Quá trình sẽ tự diễn biến khi yếu tố entropi mạnh hơn yếu tố entanpi, hay $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Khi đó $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Như vậy, trong tất cả các trường hợp quá trình tự diễn biến, biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt đều nhỏ hơn không, nghĩa là thế đẳng áp – đẳng nhiệt giảm. Từ đây chúng ta rút ra tiêu chuẩn của tính tự diễn biến của các quá trình. Đó là *trong một quá trình tự diễn biến thì $\Delta G < 0$*

Chú ý : Nếu đối với quá trình thuận $\Delta G < 0$ (tự diễn biến) thì đối với quá trình nghịch (không xảy ra, tức không tự diễn biến) $\Delta G > 0$. Khi $\Delta G = 0$ quá trình có thể xảy ra theo cả hai chiều ngược nhau (Điều kiện cân bằng, sẽ được xét kĩ ở chương sau).

Ví dụ : Đối với phản ứng :



$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

Biết ΔH^o_{298} (kJ/mol) :	–1207	–635,5	–393,2
S^o_{298} (J/mol.K) :	92,7	39,7	213,6

Xác định chiều của phản ứng ở 298K. Xác định nhiệt độ ở đó $CaCO_3$ bắt đầu phân huỷ.

Giải :

Giả sử phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải, lúc đó :

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

Với

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H^o_{298,sp} - \sum \Delta H^o_{298,cd}$$

$$= -635,5 + (-393,2) - (-1207) = 178,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298} = \sum S^o_{298,sp} - \sum S^o_{298,cd}$$

$$= 213,6 + 39,7 - 92,7 = 160,6 \text{ J/mol.K}$$

Từ đây

$$\Delta G_{298} = 178,3.\ 10^3 - 298\ .\ 160,6 = 130441 \text{ J/mol}.$$

$\Delta G_{298} > 0$. Ở 298K phản ứng phân huỷ $CaCO_3$ không thể xảy ra được. Ngược lại, phản ứng kết hợp giữa CaO và CO_2 sẽ có biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt âm và do đó có thể xảy ra. Điều này hoàn toàn phù hợp với thực tế.

Phản ứng phân huỷ $CaCO_3$ xảy ra khi :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

hay $T > \Delta H/\Delta S$

Nếu cho rằng ΔH và ΔS không biến đổi theo nhiệt độ, ta có :

$$T > \Delta H_{298}/\Delta S_{298} = 178,3.10^3 : 160,6 = 1110,2 \text{ K}$$

Ở T = 1110,2 K, ΔG = 0, phản ứng có thể xảy ra theo cả hai chiều, hệ phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng (sẽ xét kĩ ở chương sau).

3. Tính biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt của các quá trình

Để tính biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt của các quá trình khác nhau có thể dùng các phương pháp sau :

a) Dựa trên việc tính biến thiên entanpi và biến thiên entropi của quá trình : Bằng các phương pháp tương ứng tính biến thiên entanpi và biến thiên entropi của quá trình, sau đó tính biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt theo hệ thức

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (xem ví dụ ở phần trên)}$$

b) Dựa trên đại lượng *thế đẳng áp hình thành chuẩn* của các chất : Tương tự như đại lượng sinh nhiệt tiêu chuẩn, trong nhiệt động học hoá học người ta quy ước một đại lượng là thế đẳng áp hình thành chuẩn với định nghĩa :

Thế đẳng áp hình thành chuẩn của một chất là biến thiên thế đẳng áp của quá trình tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất ở điều kiện tiêu chuẩn (T = 298K, P = 101325 Pa).

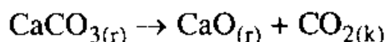
Kí hiệu ΔG^o_{298}.

Thế đẳng áp hình thành chuẩn của các chất cũng được cho sẵn trong các tài liệu tra cứu. Theo định nghĩa thế đẳng áp hình thành chuẩn của các đơn chất ở trạng thái chuẩn bằng không.

Dễ dàng chứng minh được rằng ở điều kiện tiêu chuẩn *biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng thế đẳng áp hình thành chuẩn của các sản phẩm trừ đi tổng thế đẳng áp hình thành chuẩn của các chất đầu.*

$$\boxed{\Delta G_{298,\,pư} = \sum \Delta G^o_{298,\,sp} - \sum \Delta G^o_{298,cđ}}$$

Ví dụ đối với phản ứng



$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

Thế đẳng áp hình thành chuẩn của các chất là :

$CaCO_{3(r)}$: –1129 kJ/mol

$CaO_{(r)}$: –604 kJ/mol

$CO_{2(k)}$: –394,38 kJ/mol

Từ đó $\Delta G_{298} = -604 + (-394,38) - (-1129) = 130,62$ kJ/mol

(*Chú ý :* Kết quả này khác chút ít với kết quả của ví dụ trên. Đó là do các số liệu trong các tài liệu khác nhau thường có sự sai lệch. Tuy nhiên những sai lệch này thường rất bé, có thể bỏ qua).

Ngoài hai phương pháp này, người ta còn có thể tính biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt của các quá trình hoá học theo các đại lượng khác như hằng số cân bằng, sức điện động của pin v.v... (sẽ xét kĩ ở các phần tương ứng).

4. Một số nhận xét

a) Trong phần 2) đã xét :

$$\delta A' = dU - \delta Q + PdV$$

Vì trong các quá trình thuận nghịch $\delta Q = TdS$, còn trong các quá trình không thuận nghịch $TdS > \delta Q_{btn}$ cho nên

$$\delta A' \leq dU - TdS + PdV$$

hay $$A' \leq \Delta G$$

Người ta nói trong các quá trình thuận nghịch công có ích là cực đại :

$$A'_{max} = \Delta G \qquad (2.37)$$

Công có ích là tất cả các dạng công thực hiện bởi hệ (ví dụ công của dòng điện trong pin Ganvani, công của các phản ứng quang hoá, công chống lại sức căng bề mặt v.v.) trừ công giãn nở.

Vì $A' = \Delta G$. Quá trình là tự diễn biến khi $\Delta G < 0$, tức là $A' < 0$ hệ sinh ra một công có ích. Đây là ý nghĩa vật lí của vấn đề : Quá trình tự diễn biến khi hệ có khả năng sinh công có ích.

b) Từ hệ thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = A'$

Ta thấy khi hệ hấp thụ lượng nhiệt ΔH thì chỉ một phần của lượng nhiệt này là $\Delta H - T\Delta S$ được dùng để sinh công phần còn lại ($T\Delta S$) được dùng để làm thay đổi entropi của hệ. Vì vậy phần được dùng để sinh công

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

được gọi là năng lượng tự do Gibbs hay entanpi tự do, $T\Delta S$ được gọi là năng lượng ràng buộc.

Cũng từ đây, chúng ta hiểu được cách phát biểu khác của nguyên lí II của nhiệt động học là : Sự chuyển công cơ học thành nhiệt có thể hoàn toàn, tuy nhiên, sự chuyển nhiệt thành công thì nhất thiết là không hoàn toàn vì rằng mỗi khi có một lượng nhiệt nào đó chuyển thành công thì phải có một lượng nhiệt khác chịu một sự biến đổi bù trừ tương ứng (Planck).

c) Biến thiên entropi của vũ trụ trong các quá trình bất thuận nghịch. Chúng ta xét một hệ nào đó. Giả sử trong hệ này xảy ra một quá trình bất thuận nghịch. Biến thiên entropi của hệ là ΔS_h, hiệu ứng nhiệt là ΔH. Theo định nghĩa :

Vũ trụ = hệ + môi trường xung quanh

Biến thiên entropi của vũ trụ bằng :

$$\Delta S_{vt} = \Delta S_h + \Delta S_{mtxq} \qquad (2.38)$$

Ở đây : $\Delta S_{mtxq} = -\Delta H/T$.

Như vậy $\Delta S_{vt} = \Delta S_h - \Delta H/T$

hay $T\Delta S_{vt} = T\Delta S_h - \Delta H$

Khi quá trình xảy ra trong hệ là bất thuận nghịch $\Delta G_h = \Delta H - T\Delta S_h < 0$ tức là $T\Delta S_{vt} = T\Delta S_h - \Delta H > 0$. Vì T luôn luôn dương nên $\Delta S_{vt} > 0$. Người ta nói *trong các quá trình bất thuận nghịch entropi của vũ trụ luôn luôn tăng.*

Đây là cách phát biểu nguyên lí II của nhiệt động học do Lewis (Liuyt) đề nghị.

2.3.4. Khái niệm về hoá thế

Từ định nghĩa của thế đẳng áp – đẳng nhiệt

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Nếu lấy vi phân toàn phần, ta có :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

vì $dU = \delta Q - PdV$ và đối với quá trình thuận nghịch thì $\delta Q = TdS$, nên :

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$
$$= VdP - SdT$$

Khi T = const, dG = VdP

Với 1 mol khí lí tưởng V = RT/P, do đó :

$$dG = \frac{RT}{P}.dP = RTd\ln P$$

Nếu lấy tích phân khi áp suất thay đổi từ T_o đến P, ta được :

$$G - G^o = RT\ln P/P_o$$

hay $$G = G^o + RT\ln P/P_o$$

ở đây G^o là thế đẳng áp của một mol khí lí tưởng ở nhiệt độ T khi áp suất $P = P_o = 1$ atm. G^o được gọi là *thế đẳng áp mol chuẩn ở nhiệt độ T*.

Khi đó

$$G = G^o + RT\ln P \tag{2.39}$$

Đối với hỗn hợp gồm n_1 mol khí lí tưởng 1

n_2 mol khí lí tưởng 2

...

n_i mol khí lí tưởng i

Nếu thể tích của hỗn hợp là V, áp suất chung là P thì vì nội năng, áp suất chung và entropi là những đại lượng cộng tính, nên :

$$G_{hh} = U_{hh} + P_{hh}V - TS_{hh}$$
$$= \sum U_i + (\sum P_i).V - T.(\sum S_i)$$
$$= \sum G_i$$

Ở đây $G_i = n_i \,.\, G_{mi}$, với :

G_i : thế đẳng áp riêng phần của khí i trong hỗn hợp,

G_{mi} : thế đẳng áp mol của khí i : $G_{mi} = G^o_{mi} + RT\ln P_i$

Đại lượng G_{mi} được kí hiệu là μ_i và gọi là *hoá thế của khí i* và do đó G^o_{mi} được kí hiệu là μ_i và gọi là *hoá thế mol chuẩn* của khí i, nghĩa là :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln P_i \qquad (2.40)$$

Như vậy :

$$G = \sum G_i = \sum n_i G_{mi} = \sum n_i \mu_i$$

Một cách khái quát, hoá thế là đại lượng mol riêng phần của G

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,nj}$$

Khi hệ thực hiện một sự chuyển hoá vô cùng bé, $G_{(T,P,ni)}$ thay đổi một lượng.

$$dG = (\partial G / \partial T)_{P,ni} dT + (\partial G / \partial P)_{T,ni} dP + (\partial G / \partial n_i)_{T,P,ni} dn_i$$

Nhưng, chúng ta đã biết, trong hệ kín với n_i cố định

$$dG = VdP - SdT$$

nên $(\partial G / \partial T)_{P,ni} = -S$ và $(\partial G / \partial T)_{T,ni} = V$.

Như vậy, khi thành phần của hệ thay đổi thì :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \qquad (2.41)$$

Trong các quá trình đẳng áp – đẳng nhiệt

$$dG = \sum \mu_i dn_i \qquad (2.42)$$

Lấy tích phân biểu thức này sẽ được :

$$G = \sum n_i \mu_i$$

Gibbs và Duhem (Đuy-hem) đã chứng minh rằng trong một hệ nhiệt động, hoá thế của các cấu tử liên hệ với nhau bởi hệ thức :

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

(Từ $G = \sum n_i\mu_i$, lấy vi phân toàn phần được :

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \tag{2.43}$$

So sánh (2.42) và (2.43) sẽ thấy rằng $\sum n_i d\mu_i = 0$)

Như vậy, trong các quá trình đẳng áp – đẳng nhiệt, hoá thế của các cấu tử liên hệ với nhau bởi hai hệ thức cơ bản :

$$dG_{T,P} = \sum \mu_i dn_i \text{ và } \sum n_i d\mu_i = 0 \tag{2.44}$$

Đại lượng hoá thế đóng vai trò quan trọng khi xét các quá trình cân bằng trong các hệ nhiều pha, nhiều cấu tử, trong đó có sự thay đổi thành phần. Vấn đề này sẽ được xem xét ở chương sau. Tuy nhiên, để minh hoạ chúng ta xét một trường hợp đơn giản.

Giả sử có một hệ trong đó một cấu tử i nào đó phân bố giữa hai pha A và B ở nhiệt độ và áp suất cố định. Giả sử trong khoảng thời gian dt, một lượng chất $d\tau$ vô cùng nhỏ của cấu tử i chuyển từ pha A sang pha B và quá trình chuyển là bất thuận nghịch

A  B

Ở thời điểm t : $n_i(A)$ $n_i(B)$

Ở thời điểm t + dt : $n_i(A) - d\tau$ $n_i(B) + d\tau$

Vì $dG_{(T,P)} = dG_{(A)} + dG_{(B)} = \mu_{i(A)}dn_{i(A)} + \mu_{i(B)}dn_{i(B)}$

Nhưng vì $-dn_{i(A)} = d\tau = dn_{i(B)}$, nên :

$$dG = (\mu_{i(B)} - \mu_{i(A)})d\tau$$

Vì quá trình là tự diễn biến, $dG_{(T,P)} < 0$. Để cho $dG_{(T,P)} < 0$ thì

$$\mu_{i(B)} - \mu_{i(A)} < 0$$

hay $$\mu_{i(A)} > \mu_{i(B)}$$

Ở đây chúng ta thấy rõ ý nghĩa vật lí của vấn đề : quá trình chuyển một cấu tử từ pha A sang pha B là tự diễn biến khi pha A có hoá thế lớn hơn pha B.

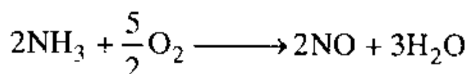
Sự chuyển vật chất giữa các pha xảy ra theo hướng làm giảm hoá thế. Khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, thế đẳng áp – đẳng nhiệt của nó là cực tiểu.

$$(\partial G / \partial \tau)_{T,P} = 0 \longrightarrow \mu_{i(A)} = \mu_{i(B)}$$

Cân bằng vật lí của một chất tinh khiết giữa hai pha đạt được khi hoá thế của nó trong cả hai pha bằng nhau.

Bài tập áp dụng

Người ta nghiên cứu phản ứng pha khí (phản ứng oxi hoá Ostwald (Ốtxvan)) :



$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2NO + 3H_2O$$

Ở 300 K và dưới áp suất cố định 10^5 Pa.

1. Tính biến thiên entanpi tiêu chuẩn ở 300K biết sinh nhiệt ở 300K và dưới áp suất 10^5 Pa của các chất như sau :

   NO + 87,9 kJ/mol.

   NH_3 – 46,6 kJ/mol.

   $H_2O_{(k)}$ – 243 kJ/mol.

2. Người ta thực hiện phản ứng này trong một bình cách nhiệt ở áp suất không đổi 10^5 Pa và các khí đầu được đưa vào ở 300K theo tỉ lệ hợp thức.

   a) Tính nhiệt độ có thể đạt được sau phản ứng biết nhiệt dung mol đẳng áp của các chất là :

   – Đối với các khí lưỡng nguyên tử :

   $$27,2 + 0,004\ T\ (J/mol.\ K) = C_{p1}$$

   – Đối với hơi nước : $34,3 + 0,008T\ (J/mol.\ K) = C_{p2}$.

   Có thể giả thiết rằng phản ứng tiến hành nhưng ở 300K và lượng nhiệt sinh ra chỉ được dùng đốt nóng các sản phẩm phản ứng.

b) Để giảm nhiệt độ cuối cùng, người ta đưa vào bình amoniac và oxi theo tỉ lệ hợp thức và thêm x mol hơi nước trên 1 mol amoniac, nhiệt độ ban đầu vẫn là 300K, áp suất vẫn giữ ở 5^5Pa. Xác định giá trị của x sao cho nhiệt độ cuối cùng là 1000K.

3. Giữ nguyên những điều kiện về bình phản ứng và áp suất chung, người ta đưa vào bình ở một nhiệt độ T_1 thấp hơn 300K 2 mol amoniac, 2,5 mol oxi và 10 mol nitơ. Tính nhiệt độ T_1 sao cho nhiệt độ cuối cùng là 1300K (vẫn giả thiết rằng phản ứng xảy ra nhanh ở 300K).

Cho nhiệt dung mol đẳng áp của amoniac là 28 J/mol .K.

Riêng đối với câu hỏi này khi tính toán không cần sử dụng số hạng chứa T trong biểu thức nhiệt dung.

Giải :

1) *Theo quy tắc*

$$\Delta H^o_{300} = \sum \Delta H^o_{sp} - \sum \Delta H^o_{cd}$$

$$= 2.(+87{,}9) + 3.(-243) - 2.(-46{,}5) = -460{,}2 \text{ kJ}.$$

2) a. *Phản ứng phát nhiệt*, bình phản ứng cách nhiệt, lượng nhiệt giải phóng ra được dùng làm tăng nhiệt độ của hệ.

Đặt $C_{p1} = a_1 + b_1T \qquad C_{p2} = a_2 + b_2 T$

$$-\Delta H^o_{300} = \int_{300}^{T} (2.C_{p1} + 3C_{p2})dT$$

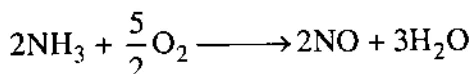
$$= (2a_1 + 3a_2).(T - 300) + \frac{1}{2}.(2b_1 + 3b_3).(T^2 - 300^2)$$

Chúng ta thu được một phương trình bật hai của T :

$$16.\ 10^{-3}\ T^2 + 157{,}3T - 508{,}8\ .10^3 = 0$$

Nghiệm dương của phương trình là $T_c = 2565$ K.

b) Việc đưa hơi nước vào từ đầu cho phép làm giảm nhiệt độ cuối cùng của hỗn hợp phản ứng đến T' = 1000K.



$$2NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2NO + 3H_2O$$

tt đầu :	2	$\frac{5}{2}$		$2x$ ở 300K = $T_đ$
tt t.gian :	–	–	2	$2x + 3$ ở 300K
tt cuối :	–	–	2	$2x + 3$ ở T'_c 1000K

Điều kiện cân bằng nhiệt đòi hỏi

$$-\Delta H^o_{300} = \int_{T_đ}^{T_c} [2C_{p1} + (3 + 2x).C_{p2}]dT$$

$$= (2a_1 + 3a_2 + 2xa_2).(T_c - T_đ) + \frac{1}{2}(2b_1 + 3b_2 + 2xb_2).\ (T_c^2 - T_đ^2)$$

Giải phương trình bậc hai này được : x = 6,07 mol.

3) *Đặt* $C_{pNH_3} = C_{p_3} = a_3$.

Theo đầu bài, khi không tính đến số hạng chứa T, ta có :

$C_{p1} = a_1$ $\qquad$ $C_{P2} = a_2$

Trong trường hợp này có thể hình dung rằng lượng nhiệt sinh ra do phản ứng ở 300K được dùng để đốt nóng hỗn hợp ban đầu (2 mol NH_3, $\frac{5}{2}$ mol O_2 và 10 mol N_2) từ $T_1 <$ 300K đến 300K, sau đó đốt nóng các sản phẩm (2 mol NO, 3 mol H_2O và 10 mol N_2) từ 300K đến nhiệt độ cuối cùng là 1300K. Điều kiện cân bằng nhiệt đòi hỏi rằng :

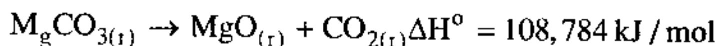
$$-\Delta H^o_{300} = \int_{T_1}^{300} (2a_3 + 12,5a_1)dT + \int_{300}^{1300} (3a_2 + 12a_1)dT$$

$$= (2a_3 + 12,5a_1).(300 - T_1) + (3a_2 + 12a_1).(1300 - 300)$$

Ẩn số duy nhất trong phương trình này là T_1. Việc giải phương trình cho $T_1 = 222K$.

Bài tập

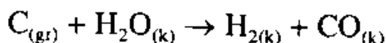
1. 3 g cacbon được đốt cháy thành CO_2, trong một nhiệt lượng kế bằng đồng. Khối lượng của lượng nhiệt kế là 150g và khối lượng nước trong nhiệt lượng kế là 2000g. Nhiệt độ ban đầu là 20^oC, còn nhiệt độ cuối cùng là $31,3^oC$. Tính thiêu nhiệt của cacbon (bằng J/g) biết nhiệt dung riêng của đồng là 0,389 J/g, của nước là 4,184 J/g.
2. Một nồi hơi bằng thép có khối lượng là 900 kg. Nồi hơi chứa 400 kg nước. Giả sử hiệu suất sử dụng nhiệt của nồi hơi là 70%. Cần bao nhiêu calo nhiệt để nâng nhiệt độ của nồi hơi từ 10^oC lên 100^oC nếu nhiệt dung của thép là 0,46 kJ/kg. K ?
3. Đối với phản ứng :



$$M_gCO_{3(r)} \rightarrow MgO_{(r)} + CO_{2(r)} \Delta H^o = 108,784 \text{ kJ / mol}$$

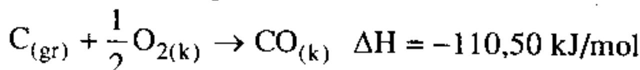
Nếu thể tích mol của $MgCO_3$ là 0,028*l* và của MgO là 0,011*l*, hãy xác định ΔU của phản ứng.

4. Tính ΔH của phản ứng :

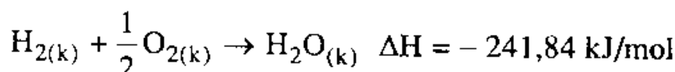


$$C_{(gr)} + H_2O_{(k)} \rightarrow H_{2(k)} + CO_{(k)}$$

Từ các phản ứng sau :



$$C_{(gr)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \quad \Delta H = -110,50 \text{ kJ/mol}$$



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)} \quad \Delta H = -241,84 \text{ kJ/mol}$$

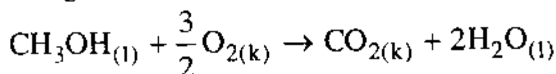
5. Khi trung hoà 1 mol axit mạnh bằng bazơ mạnh trong dung dịch loãng, ΔH = −57,32 kJ. Entanpi tạo thành nước lỏng là − 285,81 kJ/mol, entanpi tạo thành H^+.aq = 0,00 kcal/mol. Xác định entanpi tạo thành OH^-.aq

6. Khi 1 mol nước hoá hơi ở điểm sôi, ở áp suất cố định là 101325 Pa atm, nó hấp thụ một lượng nhiệt là 40,58 kJ. Sự thay đổi thể tích khi chuyển từ thể lỏng sang thể hơi sinh ra một công.

a) Nếu thể tích mol của nước lỏng là 0,019 lít ở 373K và nếu hơi nước là một khí lí tưởng thì công sinh ra là bao nhiêu ?

b) Tính ΔU và ΔH của quá trình chuyển hoá này.

7. a) Khi 1 mol rượu metylic cháy ở 298K và ở thể tích cố định theo phản ứng :



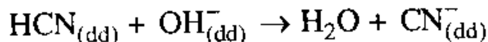
$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

giải phóng ra một lượng nhiệt là 726,55 kJ. Tính ΔH của phản ứng.

b) Biết sinh nhiệt tiêu chuẩn của $H_2O_{(l)}$ và $CO_{2(k)}$ tương ứng bằng – 285,55 và –393,51 kJ/mol. Tính sinh nhiệt tiêu chuẩn của $CH_3OH_{(l)}$.

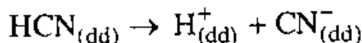
c) Nhiệt bay hơi của $CH_3OH_{(l)}$ là 34,89 kJ/mol. Tính sinh nhiệt tiêu chuẩn của $CH_3OH_{(k)}$.

8. Khi trung hoà 1 mol HCN bằng kiềm mạnh theo phản ứng :



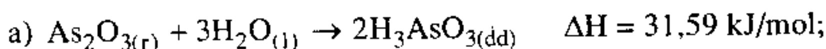
$$HCN_{(dd)} + OH^-_{(dd)} \rightarrow H_2O + CN^-_{(dd)}$$

người ta thấy giải phóng 12,13 kJ nhiệt. Tính ΔH của phản ứng điện li của HCN ;

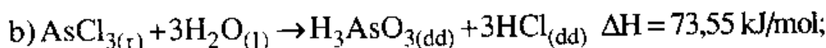


$$HCN_{(dd)} \rightarrow H^+_{(dd)} + CN^-_{(dd)}$$

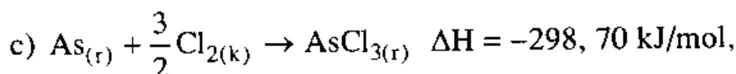
9. Tính sinh nhiệt chuẩn của As (III) oxit tinh thể. Cho biết :



a) $As_2O_{3(r)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_3AsO_{3(dd)}$ $\Delta H = 31,59$ kJ/mol;

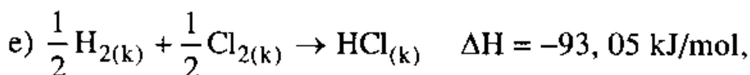


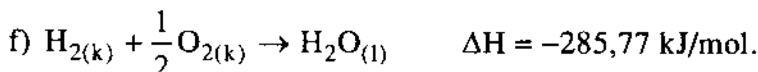
b) $AsCl_{3(r)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow H_3AsO_{3(dd)} + 3HCl_{(dd)}$ $\Delta H = 73,55$ kJ/mol;



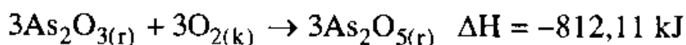
c) $As_{(r)} + \frac{3}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow AsCl_{3(r)}$ $\Delta H = -298,70$ kJ/mol,

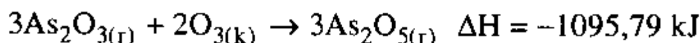

d) $HCl_{(k)} + aq \rightarrow HCl_{(dd)}$ $\Delta H = -72,43$ kJ/mol,


e) $\frac{1}{2}H_{2(k)} + \frac{1}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow HCl_{(k)}$ $\Delta H = -93,05$ kJ/mol,


f) $H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H = -285,77$ kJ/mol.

10. Cho :


$3As_2O_{3(r)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 3As_2O_{5(r)}$ $\Delta H = -812,11$ kJ


$3As_2O_{3(r)} + 2O_{3(k)} \rightarrow 3As_2O_{5(r)}$ $\Delta H = -1095,79$ kJ

Biết năng lượng phân li của oxi là 493,71 kJ/mol, năng lượng của liên kết O – O là 138,07 kJ/mol. Chứng minh rằng phân tử ozon không thể có cấu tạo vòng mà phải có cấu tạo hình chữ V.

11. Cho :

– Nhiệt phân li của hiđro là 435,14 kJ/mol,

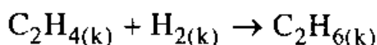
– Nhiệt phân li của oxi là 493,71 kJ/mol,

– Sinh nhiệt của nước lỏng là –285,77 kJ/mol,

– Nhiệt bay hơi của nước là 43,93 kJ/mol.

Xác định năng lượng của liên kết O – H trong phân tử nước.

12. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng :


$$C_2H_{4(k)} + H_{2(k)} \rightarrow C_2H_{6(k)}$$

Cho biết : $E_{(H-H)} = 435,14$ kJ/mol,

$E_{(C=C)} = 615,05$ kJ/mol,

$E_{(C-C)} = 347,27$ kJ/mol,

$E_{(C-H)} = 414,22$ kJ/mol.

13. Tính năng lượng mạng lưới tinh thể của $BaCl_2$, từ hai loại dữ kiện sau :

a) – Sinh nhiệt của $BaCl_2$ tinh thể : – 860,23 kJ/mol,

– Nhiệt phân li của Clo : 238,49 kJ/mol,

– Nhiệt thăng hoa của Ba kim loại : 192,46 kJ/mol,

– Thế ion hoá thứ nhất của Ba : 501,24 kJ/mol,

– Thế ion hoá thứ hai của Ba kim loại : 962,32 kJ/mol,

– Ái lực với electron của Cl : – 357,73 kJ/mol.

b) – Nhiệt hoà tan của $BaCl_2$: –10,17 kJ/mol,

– Nhiệt hiđrat hoá của ion Ba^{2+} : – 1343,98 kJ/mol,

– Nhiệt hiđrat hoá của ion Cl^- : –362,98 kJ/mol.

14. Tính biến thiên entropi khi trộn 1 mol khí Heli với 1 mol khí Neon ở T = const, biết rằng áp suất ban đầu của cả hai khí bằng nhau.

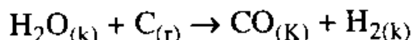
15. S^o_{298} của nước là 69,96 J/mol. K. Nhiệt dung mol đẳng áp của nước là 75,31 J/mol. K. Xác định S tuyệt đối của nước ở 0^oC.

16. Ở 25^oC entropi của lưu huỳnh hình thoi là 255,1 J/mol. K, nhiệt dung của nó là 181 J/mol. K.

a) Giả sử là nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ, tính entropi của lưu huỳnh hình thoi ở nhiệt độ chuyển từ lưu huỳnh hình thoi sang lưu huỳnh đơn tà $95,4^oC$.

b) Cho biết nhiệt chuyển pha của S_{thoi} sang $S_{đơn\ tà}$ ở $95,4^oC$ là 3 kJ/mol. Tính entropi tuyệt đối của $S_{đơn\ tà}$ ở nhiệt độ này.

17. Đối với phản ứng :



$$H_2O_{(k)} + C_{(r)} \rightarrow CO_{(K)} + H_{2(k)}$$

ở 600K ΔG^o = 50961 J/mol,

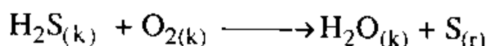
ở 700K ΔG^o = 34058 J/mol.

Tính giá trị trung bình của biến thiên entanpi trong khoảng nhiệt độ này.

18. Cho

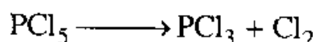
	ΔH^o_{298} (J / mol)	S^o_{298} (J / mol.K)
$O_{2(k)}$	0	205,4
$S_{(r)}$	0	31,8
$H_2O_{(k)}$	–241835,2	188,8
$H_2S_{(k)}$	–200800,0	205,4

Hỏi hỗn hợp oxi và H_2S ($P_o = P_{H_2S} = 1$ atm) ở điều kiện tiêu chuẩn có bền không nếu như giả thiết có phản ứng theo sơ đồ :



$$H_2S_{(k)} + O_{2(k)} \longrightarrow H_2O_{(k)} + S_{(r)}$$

19. Ở nhiệt độ nào phản ứng :



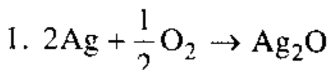
$$PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$$

bắt đầu xảy ra, cho biết :

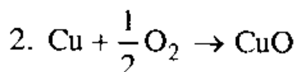
	ΔH^o_{298} (J/mol)	S^o_{298} (J / mol.K)
PCl_5	–369447	352,7
PCl_3	–279073	312,1
Cl_2	0	223,0

20. Quá trình chuuyển oxi thành ozon ($3O_{2(k)} = 2O_{3(k)}$) là không thể thực hiện được về phương diện nhiệt động học (ΔH dương, ΔS âm). Hãy giải thích tại sao có thể thu được ozon từ oxi khi phóng điện hay trong các quá trình quang hoá khác.

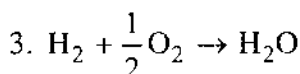
21. Trên đồ thị (xem hình 2.7) cho sự phụ thuộc của ΔG^o vào nhiệt độ của các phản ứng oxi hoá sau :

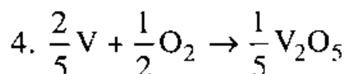


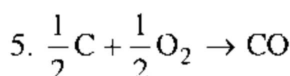
1. $2Ag + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ag_2O$

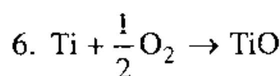


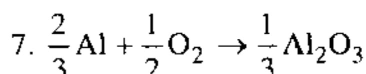
2. $Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$

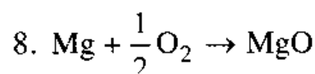

3. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

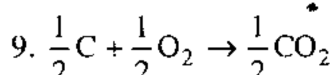

4. $\frac{2}{5}V + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{5}V_2O_5$

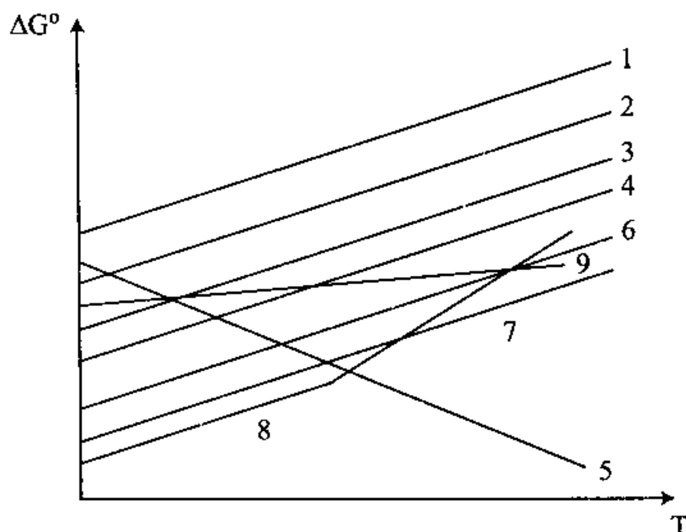

5. $\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$


6. $Ti + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow TiO$


7. $\frac{2}{3}Al + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Al_2O_3$


8. $Mg + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO$


9. $\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}CO_2$



Hình 27

Hãy xác định xem có thể dùng hiđro để khử oxit của những kim loại nào thành kim loại ? Trả lời câu hỏi tương tự khi dùng cacbon, nhôm và magie làm chất khử.

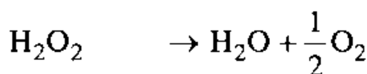
Chương III

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

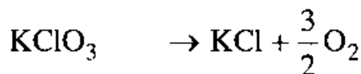
3.1. KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH VÀ KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Ngày này người ta đã biết hàng triệu phản ứng hoá học khác nhau. Những quan sát thực tế cho thấy rằng tất cả các phản ứng này có thể phân thành hai loại :

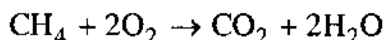
– *Loại 1 :* Những phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều. Ví dụ, các phản ứng như :



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$



$$KClO_3 \rightarrow KCl + \frac{3}{2}O_2$$



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Tất cả các phản ứng này đều có đặc điểm chung là một khi đã xảy ra thì chúng chỉ đi theo một chiều nhất định : các chất đầu phản ứng với nhau để tạo thành các sản phẩm ; phản ứng được thực hiện đến cùng, nghĩa là cho đến khi tất cả chất phản ứng đều chuyển thành sản phẩm. Vì vây các phản ứng này được gọi là các phản ứng *một chiều, bất thuận nghịch* hay *hoàn toàn.*

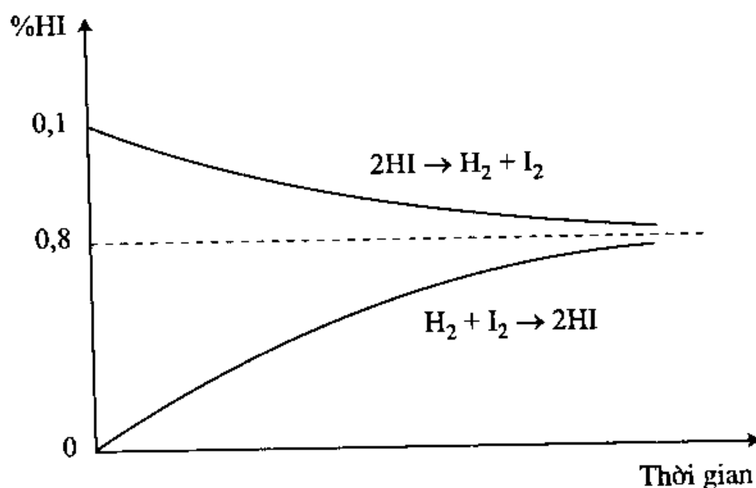
– *Loại 2 :* Những phản ứng mà trong những điều kiện đã cho xác định có thể xảy ra theo hai chiều ngược nhau, nghĩa là các chất đầu phản ứng với nhau để tạo thành sản phẩm đồng thời các sản phẩm cũng phản ứng với nhau để tạo thành các chất đầu. Những phản ứng này được gọi là *phản ứng thuận nghịch.*

Ví dụ : Người ta đã nghiên cứu kĩ phản ứng giữa hiđro và iôt và nhận thấy rằng :

– Nếu trộn 1 mol hiđro và 1 mol iôt rồi đun nóng đến 445°C cho phản ứng xảy ra, người ta nhận thấy rằng HI được tạo ra tối đa là 1,6 mol dù thời gian phản ứng kéo dài bao lâu ;

– Ngược lại nếu đun nóng 2 mol HI ở cùng điều kiện người ta nhận thấy chỉ 20 phần trăm HI bị phân huỷ thành hiđro và iôt.

Như vậy, trong cả hai trường hợp, dù xuất phát từ 1 mol hiđro và 1 mol iôt hay từ 2 mol HI, ở cùng điều kiện phản ứng, cuối cùng trong mỗi hệ đều có 1,6 mol HI, 0,2 mol H_2 và 0,2 mol I_2. Có thể biểu diễn kết quả thu được trên đồ thị sau :



Hình 3.1

Kết quả trên nói lên rằng :

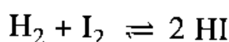
1) Ở cùng điều kiện phản ứng(nhiệt độ, áp suất) phản ứng có thể xảy ra theo cả chiều thuận lẫn chiều nghịch ;

2) Dù xuất phát từ các chất đầu hay từ các sản phẩm, cuối cùng người ta thu được cùng một kết quả : tỉ lệ số mol của các chất là cố định (10 phần trăm hiđro, 10 phần trăm iot, 80 phần trăm HI).

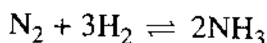
3) Nếu điều kiện phản ứng không thay đổi thì dù kéo dài phản ứng đến bao lâu, trạng thái cuối cùng của hệ vẫn giữ nguyên. Người ta nói hệ phản ứng đã đạt đến *trạng thái cân bằng hoá học*.

Đó là ba đặc điểm chính của một phản ứng thuận nghịch. Tất cả các phản ứng thuận nghịch đều có những đặc điểm như vậy.

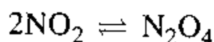
Để chỉ các phản ứng thuận nghịch, trong phương trình phản ứng người ta thay dấu bằng (=) bằng dấu thuận nghịch (hai nửa mũi tên ngược chiều nhau (($\rightleftharpoons$). Ví dụ :



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$



$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

Các quá trình như : sự phân li (hay điện li) của các axit và bazơ yếu, sự phân li của các phức chất, sự hoà tan, sự thuỷ phân, các quá trình chuyển pha v.v... cũng là những ví dụ về các quá trình hoá học thuận nghịch.

Nhận xét : Đối với các phản ứng thuận nghịch, ở trạng thái cân bằng phản ứng không ngừng lại, mà luôn luôn xảy ra, nhưng với nhịp độ là trong một đơn vị thời gian nếu có bao nhiêu mol chất sản phẩm được tạo thành do phản ứng thuận thì có bấy nhiêu mol chất sản phẩm bị phân huỷ theo phản ứng nghịch để tái tạo các chất đầu. Người ta nói, ở thời điểm cân bằng phản ứng thuận và phản ứng nghịch xảy ra với tốc độ như nhau. Cũng vì vậy mà cân bằng hoá học được xem là *cân bằng động*.

Mặt khác, vì phản ứng thuận và phản ứng nghịch cũng xảy ra cho nên các phản ứng thuận nghịch là *những phản ứng không hoàn toàn*. Để đặc trưng cho mức độ tiến triển của phản ứng người ta dùng đại lượng *độ chuyển hoá* α, với định nghĩa :

α = Số mol chất đã chuyển hoá : số mol chất ban đầu

Độ chuyển hoá α có thể được biểu diễn dưới dạng số thập phân hay phần trăm. Vì phản ứng không hoàn toàn nên $\alpha \leq 1$.

Tuỳ theo bản chất của quá trình mà độ chuyển hoá α có thể có những tên gọi khác nhau, chẳng hạn :

Đối với các quá trình phân huỷ thì gọi là độ phân huỷ,

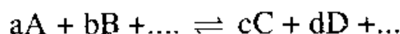
Đối với các quá trình điện li thì gọi là độ điện li,

Đối với các quá trình thuỷ phân thì gọi là độ thuỷ phân v.v...

3.2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Như đã nhận xét ở trên, khi một hệ đạt đến cân bằng hoá học, mặc dù ở mức độ vi mô (phân tử) phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn xảy ra, nhưng ở mức độ vĩ mô (hệ) người ta không thể quan sát được một sự thay đổi nào trong các thông số trạng thái của hệ (nhiệt độ, áp suất, thành phần v.v...) Về phương diện nhiệt động học điều đó có nghĩa là thế đẳng áp của hệ đã đạt đến giá trị cực tiểu, và hệ không thể tự biến đổi được nữa.

Giả sử có phản ứng tổng quát :



$$aA + bB + ... \rightleftharpoons cC + dD + ...$$

ở nhiệt độ và áp suất không đổi, điều kiện cân bằng của phản ứng là :

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0$$

Trong đó μ_i là hoá thế của cấu tử i, còn dn_i là biến thiên số mol của cấu tử i tương ứng.

Dễ dàng thấy rằng biến thiên số mol của một cấu tử dn_i tỉ lệ với hệ số phân tử v_i của nó trong phương trình phản ứng nghĩa là :

$$-dn_A/a = -dn_B/b = ... = dn_C/c = dn_D/d = ... dn$$

dn được gọi là yếu tố hay *độ tiến triển của phản ứng*. Do đó có thể viết lại điều kiện cân bằng của phản ứng dưới dạng

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

ν_i : hệ số phân tử của các chất trong phương trình phản ứng.

Ở đây các hệ số ν_i có dấu âm đối với các chất phản ứng, và có dấu dương đối với các chất sản phẩm.

Áp dụng cho phản ứng tổng quát trên, ta có :

$$-a\mu_A + (-b\mu_B) + ... + c\mu_C + d\mu_D = 0$$

$$= -a(\mu_A^o + RT\ln P_A) - b(\mu_B^o + RT\ln P_B) +$$

$$+c(\mu_C^o + RT\ln P_C) + d(\mu_D^o + RT\ln P_D) =$$

$$= c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o +$$

$$+ RT\ln(P_C^c . P_D^d) /(P_A^a . P_B^b) = \Delta G^o + RT\ln K = 0$$

hay $$\Delta G^o = -RT\ln K \qquad (3.1)$$

với $K = (P_C^c . P_D^d / P_A^a . P_B^b)$ là tỉ số giữa tích các áp suất riêng của các sản phẩm phản ứng với tích các áp suất riêng của các chất phản ứng. Nó được gọi là *hằng số cân bằng hoá học*, kí hiệu K_p.

(*Một cách chính xác phải viết :*

$$K = \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

với $a_i = P_i / P_{oi}$. a_i *được gọi là hoạt áp của khí i. Khí* $P_{oi} = 1$ *atm* $a_i = P_i/1$

Vì lẽ đó K là đại lượng không thứ nguyên).

Hằng số cân bằng hoá học còn được biểu diễn qua nồng độ của các cấu tử của hệ phản ứng, kí hiệu K_c :

$$K_c = \frac{C_C^c . C_D^d}{C_A^a . C_B^b} \qquad (3.2)$$

Đây là biểu thức của định luật tác dụng khối lượng, được tìm ra bởi Guldberg (Gunbec) và Waage (Veghe). Đối với các hệ khí, giữa các hằng số cân bằng K_C và K_p có mối liên hệ sau :

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \qquad (3.3)$$

với Δn là biến thiên số mol khí (hiệu số giữa số mol khí sản phẩm với số mol khí ban đầu) của phản ứng được xét.

Có thể chứng minh dễ dàng quan hệ này khi xem các khí là lí tưởng. Trong trường hợp đó, từ phương trình trạng thái của khí lí tưởng PV = nRT, rút ra :

$$P = (n/V).\ RT = CRT$$

Thay giá trị của P_i vào biểu thức của K_p chúng ta sẽ thu được quan hệ trên.

Hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của phản ứng. Dễ dàng thấy rằng hằng số cân bằng đặc trưng cho mức độ tiến triển của phản ứng từ trái sang phải.

Hằng số cân bằng có giá trị lớn khi nồng độ (hay áp suất riêng) của các chất sản phẩm càng lớn, còn nồng độ (hay áp suất riêng) của các chất phản ứng càng bé, nghĩa là độ chuyển hoá của phản ứng càng cao.

Ví dụ áp dụng :

N_2O_4 phân huỷ theo phản ứng : $N_2O_{4(k)} \rightleftharpoons 2NO_{2(k)}$

Ở 27°C và 1 atm độ phân huỷ là 20 phần trăm. Xác định :

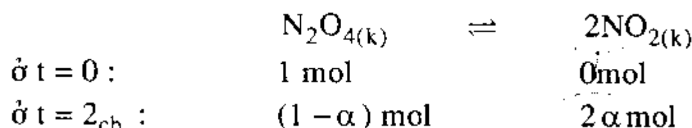
a) Hằng số cân bằng K_p ;

b) Độ phân huỷ ở 27°C và dưới áp suất 0,1 atm ;

c) Độ phân huỷ của một mẫu N_2O_4 có khối lượng 69 g, chứa trong một bình có thể tích 20*l* ở 27°C.

Giải

a) Gọi độ phân huỷ của N_2O_4 ở 27°C và 1 atm là α. Theo điều kiện bài toán $\alpha = 0,2$.



	$N_2O_{4(k)}$	$\rightleftharpoons$	$2NO_{2(k)}$
ở t = 0 :	1 mol		0mol
ở $t = 2_{cb}$:	$(1-\alpha)$ mol		2α mol

Tổng số mol khí trong hỗn hợp lúc cân bằng :

$$n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + 2\alpha$$

Áp suất riêng của các khí trong hỗn hợp lúc cân bằng là :

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P_{ch}$$

$$P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}P_{ch}$$

Với P_{ch} là áp suất chung của hệ :

$$K_p = P_{NO_2}^2 / P_{N_2O_4} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}.P_{ch}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}.P_{ch}} = \frac{4\alpha^2.P_{ch}}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P_{ch}$$

Thay P_{ch} bằng 1 atm và $\alpha = 0,2$ vào biểu thức trên ta được :

$$K_p = \frac{4.\ 0,2^2}{1-0,2^2}.1 = 0,17$$

b) Vì hằng số cân bằng K_p (cũng như K_c) chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ cho nên ở 27°C khi $P_{ch} = 0,1$ atm, K_p vẫn giữ nguyên giá trị 0,17.

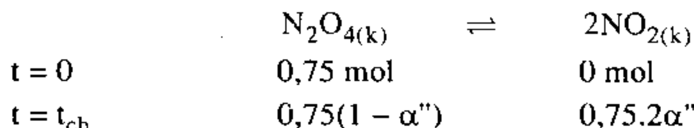
Gọi độ phân huỷ của N_2O_4 ở điều kiện mới này là α', sử dụng kết quả thu được ở (a), ta có :

$$0,17 = \frac{4\alpha'^2}{1-\alpha'^2}.P'_{ch} = \frac{4\alpha'^2}{1-\alpha'^2}.0,1$$

Giải phương trình bậc hai này, chọn α' > 0, ta được α' = 0,55.

c) Số mol N_2O_4 : n = 69/92 = 0,75 mol.

Gọi độ phân huỷ của N_2O_4 ở điều kiện đã cho là α'' :



	$N_2O_{4(k)}$	$\rightleftharpoons$	$2NO_{2(k)}$
t = 0	0,75 mol		0 mol
$t = t_{cb}$	0,75(1 − α'')		0,75.2α''

Tổng số mol khí trong hỗn hợp lúc cân bằng là :

$$n' = 0,75\ (1 - \alpha'') + 0,75.\ 2\ \alpha'' = 0,75\ (1 + \alpha'')$$

Áp suất của hỗn hợp khí (với giả thiết rằng các khí là lí tưởng) :

$$PV = n'RT \rightarrow P = n'RT/V$$

Lí luận tương tự phần (b), ta có :

$$K_p = 0,17 = \frac{4\alpha''^2}{1-\alpha''^2}.P$$

$$= \frac{4\alpha''^2.0,75(1+\alpha'')RT}{(1+\alpha'')(1-\alpha'').V} = \frac{4.\alpha''^2.0,75.0,082.(27+273)}{(1-\alpha'').20}$$

Giải phương trình bậc hai này, chọn $\alpha'' > 0$, ta có $\alpha'' = 0,19$.

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN HẰNG SỐ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Từ (3.1) : $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = RT\ln K$

rút ra :

$$\ln K = -\Delta H^o/RT + \Delta S^o/R$$

Giả sử ở nhiệt độ T_1 hằng số cân bằng của phản ứng là K_1, còn có nhiệt độ T_2 hằng số cân bằng của phản ứng là K_2. Cũng giả thiết rằng trong khoảng từ T_1 đến T'_2 ΔH^o và ΔS^o thay đổi không đáng kể, ta có :

$$\ln K_1 = -\Delta H^o/RT_1 + \Delta S^o/R \qquad (1)$$

$$\ln K_2 = -\Delta H^o/RT_2 + \Delta S^o/R \qquad (2)$$

lấy (2) trừ đi (1), ta có :

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\Delta H^o/RT_2 - (-\Delta H_o/RT_1)$$

$$\ln(K_2/K_1) = \frac{-\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (3.4)$$

Biểu thức này được gọi là công thức Van't Hoff (Van Hôp). Sử dụng biểu thức này người ta có thể xác định được giá trị của hằng số cân bằng ở nhiệt độ T_2 khi biết giá trị của nó ở nhiệt độ T_1 và hiệu ứng nhiệt của phản ứng ; hay xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng khi biết giá trị của hằng số cân bằng ở hai nhiệt độ khác nhau.

Ví dụ áp dụng :

Đối với phản ứng $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

người ta đã thu được các dữ kiện sau :

T(K)	K_p
731	49,8
764	45,9

Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Giải :

Từ công thức Van't Hoff

$$\ln K_2/K_1 = (-\Delta H^o/R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

qua một số biến đổi sẽ thu được :

$\Delta H^o = R.\ T_1\ .\ T_2\ .\ \ln(K_2/K_1) : (T_2 - T_1)$

$= 8{,}314.\ 731.\ 764.\ 2{,}303\log(45{,}9/49{,}8) : (764 - 731)$

$= -\ 112968$ J/mol.

3.4. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG HOÁ HỌC. NGUYÊN LÍ LE CHATELIER (LƠ SATƠLIÊ)

3.4.1. Khái niệm về sự dịch chuyển cân bằng hoá học. Nguyên lí Le Chatelier

Như đã thấy ở trên, một hệ cân bằng được đặc trưng bởi các giá trị hoàn toàn xác định của các thông số như nhiệt độ, áp suất, nồng độ các chất v.v... Nếu như bằng một cách nào đó người ta

làm thay đổi một trong các yếu tố này thì trạng thái của hệ sẽ bị thay đổi, các thông số của hệ sẽ nhận những giá trị mới và do đó, hệ chuyển sang một trạng thái mới. Thế nhưng, khi tác động bên ngoài ấy bị loại bỏ thì hệ lại quay trở lại trạng thái ban đầu. Hiện tượng trên được gọi là *sự chuyển dịch cân bằng hoá học*.

Sự chuyển dịch cân bằng hoá học có ý nghĩa quan trọng cả về cả lí thuyết cũng như về thực tiễn bởi vì sự hiểu biết chiều hướng diễn biến của các quá trình hoá học cho phép điều khiển chúng để đạt hiệu quả cao nhất.

Mọi sự chuyển dịch cân bằng hoá học đều tuân theo một nguyên lí chung là *nguyên lí Le Chatelier :*

Mọi sự thay đổi của các yếu tố xác định trạng thái của một hệ cân bằng sẽ làm cho cân bằng chuyển dịch về phía chống lại những thay đổi đó.

Chúng ta sẽ minh hoạ nguyên lí này qua việc xét ảnh hưởng của sự thay đổi (tăng hay giảm) nồng độ của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng, nhiệt độ và áp suất.

a) *Ảnh hưởng của nồng độ*

Giả sử có phản ứng : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q = \Delta G^o + RT\ln \frac{[C]^c + [D]^d}{[A]^a + [B]^b}.$$

Lúc cân bằng $\Delta G = 0$, $Q = K$.

Nếu tăng nồng độ chất phản ứng ([A] hoặc [B]), biểu thức sau dấu logarit (ln) sẽ giảm, ΔG trở nên âm, hệ không còn ở trạng thái cân bằng nữa. Phản ứng theo chiều từ trái sang phải tiếp tục xảy ra cho đến khi $\Delta G = 0$. Sự tăng nồng độ của các chất sản phẩm C và D sẽ gây nên kết quả ngược lại.

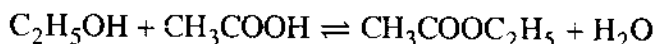
Như vậy :

– Khi tăng nồng độ của các chất phản ứng cân bằng sẽ chuyển dịch từ trái sang phải ;

– Khi tăng nồng độ của các chất sản phẩm phản ứng cân bằng sẽ chuyển dịch từ phải sang trái.

Ví dụ áp dụng. Khi trộn 1 mol C_2H_5OH với mol CH_3COOH và để cho phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thường, lúc cân bằng người ta thấy tạo thành 2/3 mol este. Nếu người ta trộn 3 mol C_2H_5OH với 1 mol CH_3COOH thì bao nhiêu mol este sẽ tạo thành lúc cân bằng ? Cho rằng thể tích của hệ là cố định.

Giải : Phương trình phản ứng este hoá :



$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

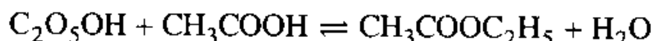
a) Đặt V là thể tích của hệ,

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]} = \frac{\frac{2}{3V}\cdot\frac{2}{3V}}{\frac{1}{3V}\cdot\frac{1}{3V}} = 4$$

Hằng số cân bằng của phản ứng este hoá ở nhiệt độ thường bằng 4.

b) Khi tăng số mol, tức là tăng nồng độ C_2H_5OH trong hệ phản ứng, cân bằng sẽ chuyển dịch từ trái sang phải, số mol este được tạo thành sẽ lớn hơn trong trường hợp đầu. Thật vậy :

Gọi x là số mol este tạo thành khi cân bằng mới được thiết lập :



$$C_2O_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$t = 0$:	3 mol	1 mol	0 mol	0 mol
$t = t_{cb}$:	(3 –x) mol	(1 – x)mol	x mol	x mol

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]} = \frac{x/V.x/V}{(3-x)/V.(1-x)/V} = 4$$

Giải phương trình bậc hai này được x = 0,9 và x = 4,4.

Vì lượng este tạo thành không thể lớn hơn lượng axit CH_3COOH ban đầu, do đó nghiệm có nghĩa của bài toán là 0,9,

tức là số mol este được tạo thành khi trộn 3 mol C_2H_5OH với 1 mol CH_3COOH là 0,9 mol.

Nhận xét : Khi tăng nồng độ của rượu (chất phản ứng) lượng este được tạo thành lớn hơn, tức là cân bằng đã chuyển dịch từ trái sang phải, phù hợp với nguyên lí Le Chatelier.

Đối với các phản ứng ở pha khí, sự tăng nồng độ của một chất cũng chính là sự tăng áp suất riêng phần của chất đó. Do đó ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất riêng phần của các chất đến sự dịch chuyển cân bằng hoá học cũng tương tự như ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Từ phương trình

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -RTln/K$$

rút ra : $\ln K = -\Delta H^o/RT + \Delta S^o/R$ (3.5)

Nếu xem ΔH^o và ΔS^o là không phụ thuộc vào nhiệt độ, từ hệ thức (3.5) ta thấy :

– Đối với các phản ứng phát nhiệt ($\Delta H^o < 0$), khi nhiệt độ tăng, số hạng $-\Delta H^o/RT$ giảm, và do đó K giảm. Điều đó có nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía phản ứng nghịch, tức là phản ứng thu nhiệt.

– Đối với các phản ứng thu nhiệt ($\Delta H^o > 0$), khi nhiệt độ tăng số hạng $-\Delta H^o/RT$ tăng, do đó K tăng. Điều đó có nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía phản ứng thuận, tức là phản ứng thu nhiệt.

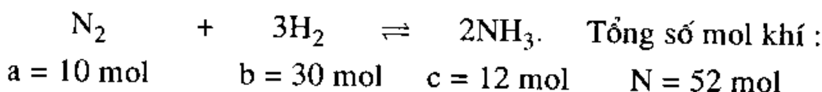
Như vậy, trong cả hai trường hợp, khi tăng nhiệt độ thì cân bằng đều chuyển dịch về phía phản ứng thu nhiệt. Điều này phù hợp với nguyên lí Le Chatelier : Khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía phản ứng thu nhiệt để hấp thụ bớt lượng nhiệt đưa vào hệ, và do đó giảm(chống lại) sự tăng nhiệt độ.

Dĩ nhiên là sự giảm nhiệt độ gây ra hiệu quả ngược lại.

Bài tập áp dụng

Để đặc trưng cho mức độ chuyển dịch cân bằng trong một quá trình nào đó người ta dùng đại lượng *độ tiến triển dn*. Đó là biến thiên số mol tính theo 1 mol của các chất phản ứng trong quá trình.

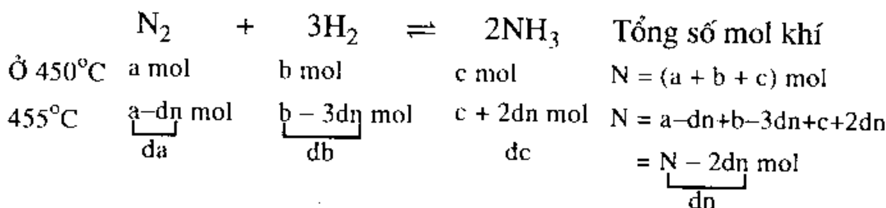
Đối với phản ứng tổng hợp amoniac ở 450°C và 300 atm, ở trạng thái cân bằng người ta đã thu được :



N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$.	Tổng số mol khí :
a = 10 mol		b = 30 mol		c = 12 mol	N = 52 mol

Ở áp suất cố định là 300 atm, người ta tăng nhiệt độ từ 450 lên 455°C. Biết $\Delta H^o_{NH_3} = -46,1$ kJ/mol. Giả thiết là hiệu ứng nhiệt của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ, hãy xác định độ tiến triển dn của phản ứng.

Giải



	N_2 +	$3H_2$ $\rightleftharpoons$	$2NH_3$	Tổng số mol khí
Ở 450°C	a mol	b mol	c mol	N = (a + b + c) mol
455°C	a–dn mol (da)	b – 3dn mol (db)	c + 2dn mol (dc)	N = a–dn+b–3dn+c+2dn = N – 2dn mol (dn)

Vì sự thay đổi nhiệt độ từ 450 đến 455°C là rất bé, chúng ta có thể xem nó như là yếu tố vi phân của nhiệt độ, dT.

Áp dụng công thức Van't Hoff dưới dạng tổng quát

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

chúng ta có :

$$d\ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2}.dT$$

Mặt khác : $K_p = \dfrac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}.P_{H_2}^3} = \dfrac{(P.c/N)^2}{(P.a/N)(P.b/N)^3} = \dfrac{c^2N^2}{ab^3P^2}$

$$\ln K_p = 2\ln c + 2\ln N - \ln a - 3\ln b - 2\ln P$$

$$d\ln K_p = 2\,dc/c - da/a - 3db/b - 2\,dN/N - 2dP/P$$

Vì áp suất không thay đổi nên dP = 0 nên :

$$d\ln K_p = 2\,dc/c - da/a - 3db/b + 2dN/N$$
$$= 2(2dn/c) - (-dn/a) - 3(-3dn/b) + 2(-2dn/N)$$
$$= dn(4/12 + 1/10 + 9/30 - 4/52)$$

Vì phương trình phản ứng viết cho 2 mol NH_3 nên $\Delta H = 2.(-46,1) = -92,2$ kJ, tổ hợp các kết quả trên, ta có :

$$\frac{-92,2.10^3.5}{8,315.(450+273)^2} = dn(4/12 + 1/10 + 9/30 - 4/52)$$

Giải phương trình này ta thu được dn = – 0,16 mol.

Nhận xét : Việc tìm được dn âm chứng tỏ rằng phản ứng tiến hành theo chiều nghịch, phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng của Le Chatelier.

c) Ảnh hưởng của áp suất

Ở đây chỉ xét sự thay đổi áp suất chung của cả hệ đến chuyển dịch cân bằng hoá học. Ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất riêng của từng cấu tử giống ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ (xem mục 3.4.1.a, trang 101)

Đối với phản ứng tổng quát ở pha khí :



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD.$$

$$K_p = \frac{P_C^c.P_D^d}{P_A^a.P_B^b}$$

Vì $P_i = x_iP$ (P_i : áp suất riêng của khí i trong hỗn hợp, x_i : phần mol của khí i, P : áp suất chung của hỗn hợp), nên có thể viết :

$$K_p = \frac{(x_CP_c)^c(x_DP)^d}{(x_AP)^a(X_BP)^b} = \frac{x_C^c.x_D^d}{x_A^a.x_B^b}.p(c+d)-(a+b) = K_xP^{\Delta n}$$

$\Delta n = (c + d) - (a + b)$ = biến thiên số mol khí trong hệ phản ứng. Giả sử hệ ở trạng thái cân bằng, ta có :

$$\Delta G = \Delta G^o + RTlnK_p = \Delta G + RTlnK_x . P^{\Delta n} = 0$$

Ở nhiệt độ có định, nếu thay đổi áp suất chung của cả hệ, giá trị ΔG chỉ phụ thuộc vào $P^{\Delta n}$. Chúng ta phân biệt các trường hợp sau :

– Khi $\Delta n = 0$, nghĩa là số phân tử khí ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau. $\Delta G = \Delta G^o + RTlnK_x = 0$. Trạng thái cân bằng của hệ không thay đổi. Nói cách khác, sự thay đổi áp suất chung của cả hệ không làm chuyển dịch cân bằng.

– Khi $\Delta n > 0$, nghĩa là số phân tử khí ở vế phải của phương trình phản ứng lớn hơn ở vế trái. Khi áp suất chung P của cả hệ tăng lên, giá trị của $P^{\Delta n}$ tăng lên, biến thiên thế đẳng áp ΔG của hệ trở thành dương ($\Delta G > 0$). Phản ứng sẽ xảy ra theo chiều từ phải sàng trái. Nói cách khác, cân bằng chuyển dịch về phía có số phân tử khí ít hơn.

– Khi $\Delta n < 0$, nghĩa là số phân tử khí ở vế trái của phương trình phản ứng lớn hơn ở vế phải. Khi áp suất chung P của cả hệ tăng lên, giá trị của $P^{\Delta n}$ giảm xuống, biến thiên thế đẳng áp ΔG của hệ trở thành âm ($\Delta G < 0$). Phản ứng sẽ xảy ra theo chiều từ trái sang phải. Nói cách khác, cân bằng chuyển dịch về phía có số phân tử khí ít hơn.

Như vậy, *khi tăng áp suất chung của cả hệ, cân bằng sẽ chuyển dịch về phía có số phân tử khí ít hơn* để chống lại sự tăng áp suất. Điều này cũng phù hợp với nguyên lí Le Chatelier.

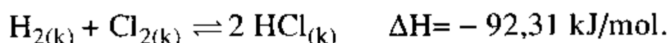
Dĩ nhiên, sự giảm áp suất chung của hệ số đưa đến kết quả ngược lại.

Có thể lấy kết quả ở ví dụ áp dụng ở mục 32 để minh hoạ cho kết luận vừa thu được. Ở đó chúng ta thấy rằng khi áp suất chung của cả hệ giảm từ 1 atm xuống 0,1atm, cân bằng chuyển dịch về phía có số phân tử khi lớn hơn, tức là từ trái sang phải, làm cho độ phân huỷ của N_2O_4 tăng từ 0,2 đến 0,55.

3.4.2. Ứng dụng của hiện tượng chuyển dịch cân bằng hoá học

Hiện tượng chuyển dịch cân bằng hoá học được sử dụng rộng rãi trong các quá trình công nghệ hoá học khác nhau. Chúng ta xét một vài ví dụ minh hoạ.

Ví dụ 1. Quá trình tổng hợp HCl. HCl là một trong những sản phẩm quan trọng nhất của công nghiệp hoá học. Một trong những phương pháp điều chế HCl trong công nghiệp là phương pháp tổng hợp trực tiếp từ các nguyên tố bằng cách đốt hidro trong clo theo phản ứng :



$$H_{2(k)} + Cl_{2(k)} \rightleftharpoons 2\,HCl_{(k)} \qquad \Delta H = -\,92{,}31\ kJ/mol.$$

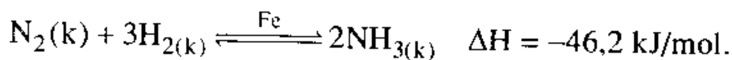
Để tăng hiệu suất thu HCl phải tạo điều kiện để cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải. Muốn vậy, người ta dùng dư hiđro, nghĩa là dùng hỗn hợp khí ban đầu có tỉ lệ $H_2 : Cl_2 > 1$ (thông thường tỉ lệ này bằng 1,5 đến 2). Việc dùng dư hiđro, tức là tăng nồng độ hiđro, làm cho cân bằng chuyển dịch về phía bên phải, và do đó làm tăng hiệu suất thu HCl (theo clo). Việc dùng dư hidro còn có một tác dụng khác là, nhờ hiệu suất sử dụng clo cao mà trong hỗn hợp khí thải hàm lượng clo bé và do đó làm giảm được mức độ ô nhiễm môi trường.

Để làm cho cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải người ta cũng có thể giảm nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng(phản ứng phát nhiệt). Điều này được thực hiện bằng cách làm nguội nhanh hỗn hợp khí sau khi ra khỏi buồng đốt.

Về phương diện áp suất, vì số phân tử khí ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau, $\Delta n = 0$, nên việc tăng hay giảm áp suất không ảnh hưởng gì đến trạng thái cân bằng của hệ. Trong thực tế việc đốt hiđro trong clo được thực hiện ở áp suất thường.

Ví dụ 2. Quá trình tổng hợp amoniac. Amoniac cũng là một trong những sản phẩm quan trọng nhất của ngành công nghiệp hoá học, vì vậy nó được sản xuất nhiều và ở quy mô rất lớn.

Phương pháp chủ yếu để sản xuất amoniac là cho hiđro và nitơ phản ứng với nhau dưới tác dụng xúc tác của bột sắt khử :



$$N_2(k) + 3H_{2(k)} \xrightleftharpoons{Fe} 2NH_{3(k)} \quad \Delta H = -46,2 \text{ kJ/mol.}$$

Nhìn vào phương trình phản ứng thấy ngay rằng để tăng hiệu suất của NH_3 người ta phải thực hiện quá trình tổng hợp ở áp suất càng cao càng tốt và ở nhiệt độ càng thấp càng tốt. Trong thực tế người ta thực hiện quá trình này ở áp suất khoảng 10^2 – 10^3 atm và nhiệt độ khoảng 400 – 550°C. Sự giới hạn về áp suất là do yếu tố kĩ thuật quyết định, còn sự giới hạn về nhiệt độ là do yếu tố động học quyết định : ở nhiệt độ thấp tốc độ của quá trình sẽ quá bé, khi đó cái lợi về mặt nhiệt động học không bù lại được cái bất lợi về mặt động học.

Ngoài ra, để tăng tốc độ của phản ứng người ta còn dùng chất xúc tác là bột sắt khử.

Nói chung, trong các quá trình công nghệ hoá học người ta cố gắng sử dụng hiện tượng chuyển dịch cân bằng hoá học để đạt được hiệu suất sản phẩm cao, tiết kiệm nguyên liệu và năng

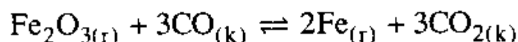
lượng, tận dụng các nguyên liệu quý hiếm và giảm đến mức tối thiểu sự ô nhiễm môi trường.

3.5. CÂN BẰNG PHA

3.5.1. Khái niệm về cân bằng pha

Ở các phần trên, khi nghiên cứu các hệ cân bằng chúng ta chỉ chú ý đến quan hệ về nồng độ hay áp suất riêng phần của các chất trong hệ. Các quan hệ này chủ yếu được thiết lập trong một phần đồng thể nào đó của hệ, thường là trong pha lỏng và pha khí.

Việc xem xét các hệ cân bằng một cách toàn diện hơn cho thấy những diễn biến trong hệ còn có thể đưa đến việc một hay một số pha cũ mất đi, còn các pha mới thì được tạo thành. Chẳng hạn trong hệ :



$$Fe_2O_{3(r)} + 3CO_{(k)} \rightleftharpoons 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)}$$

ở đây trong quá trình phản ứng không những tỉ lệ P_{CO_2}/P_{CO} trong pha khí thay đổi, mà tỉ lệ Fe_2O_3/Fe của hai pha rắn cũng thay đổi : khi pha Fe_2O_3 biến đi thì Fe được tạo thành và ngược lại.

Một ví dụ khác rất phổ thông là sự cân bằng giữa các pha của nước. Như đã biết, tuỳ thuộc vào điều kiện bên ngoài, nước có thể tồn tại ở ba trạng thái : rắn, lỏng và khí (hơi nước). Ở áp suất thường (P = 1atm) nước rắn (nước đá) tồn tại ở T < 273K, nước lỏng ở 273 < T < 373K, còn hơi nước ở T > 373K. Ở T = 273K nước lỏng có thể chuyển thành nước đá và ngược lại, nghĩa là tồn tại cân bằng $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(r)}$. Tương tự như vậy, cân bằng $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(h)}$ tồn tại ở T = 373K. Thực nghiệm cũng đã xác nhận rằng ở T = 273,16K và $P_{H_2O} = 0,0060$atm có cân bằng đồng thời của ba pha nước đá, nước lỏng và hơi nước.

Vấn đề được đặt ra là có quan hệ nào chung cho tất cả các hệ cân bằng ? và đối với một hệ cân bằng đã cho nào đó thì người ta có thể thay đổi những thông số nào mà không làm thay đổi trạng thái hình thức của hệ, nghĩa là trong khuôn khổ của những thay đổi đó hệ vẫn giữ nguyên số cấu tử và số pha của nó ?

Nhà nhiệt động học người Mỹ Gibbs (Gípxơ) đã tìm được câu trả lời cho câu hỏi này. Đó là quy tắc nổi tiếng, thường gọi là quy tắc pha của Gibbs.

3.5.2. Một số định nghĩa

Khi nghiên cứu cân bằng pha người ta thường gặp các khái niệm sau :

– *Pha* là một phần đồng thể của hệ có thành phần và tính chất đồng nhất và được phân cách với các pha khác bằng bề mặt phân cách rõ rệt.

Ví dụ, trong hệ cân bằng : $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$ có 3 pha :

Pha khí được tạo thành bởi CO_2, một pha rắn được tạo thành bởi các tinh thể $CaCO_3$ và pha rắn thứ hai được tạo thành bởi các tinh thể CaO.

Số pha có mặt trong hệ thường được kí hiệu bằng chữ F.

– *Cấu tử* là các chất hoá học có mặt trong hệ. Trong ví dụ vừa nêu trên hệ có 3 cấu tử là $CaCO_3$, CaO và CO_2.

– *Cấu tử độc lập* là số cấu tử tối thiểu mà việc biết nồng độ của chúng đủ để xác định thành phần của hệ.

Số cấu tử độc lập của một hệ được kí hiệu bằng chữ C.

Giữa số cấu tử và số cấu tử độc lập có mối liên hệ sau :

Số cấu tử độc lập = Số cấu tử – số phương trình liên hệ giữa các cấu tử.

Ví dụ trong hệ $Fe_2O_{3(r)} + 3CO_{(k)} \rightleftharpoons 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)}$ có 4 cấu tử nhưng số cấu tử độc lập là 3 vì có một phương trình liên hệ giữa các cấu tử.

– *Bậc tự do :* Người ta gọi số thông số của hệ mà người ta có thể thay đổi một cách tuỳ ý mà không làm thay đổi trạng thái hình thức của hệ (tức là số cấu tử và số pha của hệ) là bậc tự do của hệ.

Bậc tự do của hệ được kí hiệu bằng chữ V.

Ví dụ : hệ cân bằng gồm nước đá, nước lỏng và hơi nước chỉ tồn tại ở P = 0,0060 atm, T = 273,1599K. Người ta không thể duy trì cân bằng này nếu thay đổi dù chỉ một thông số nào đó. Người ta nói hệ này có bậc tự do bằng không hay hệ bất biến.

3.5.3. Quy tắc pha

Đối với một hệ cân bằng, giữa các đại lượng số pha F, số cấu tử độc lập C và số bậc tự do V có một quan hệ chặt chẽ được biểu diễn bằng quy tắc pha của Gibbs.

$$V = C - F + 2 \qquad (3.6)$$

ở đây số 2 đại diện cho hai thông số bên ngoài là nhiệt độ T và áp suất P. Có thể chứng minh quy tắc pha như sau :

Bậc tự do của một hệ là hiệu số giữa số thông số (ẩn số) và số phương trình liên hệ giữa chúng.

Giả sử có một hệ cân bằng gồm *n* chất phân bố trong F pha. Các ẩn số ở đây là các nồng độ (hay áp suất riêng phần) của *n* chất trong F pha. Trong trường hợp chung có thể kể thêm hai yếu tố bên ngoài là nhiệt độ và áp suất. Chúng cũng là các ẩn số của hệ.

– *Số ẩn số :* Khi có *n* chất phân bố trong F pha, để biết nồng độ của các chất trong mỗi pha người ta chỉ cần biết $(n-1)$ nồng

độ. Do đó đối với F pha có tất cả F(n – 1) nồng độ. Nếu kể thêm cả nhiệt độ và áp suất số ẩn số sẽ là F(n – 1) + 2.

– *Số phương trình :* Mỗi chất tự cân bằng với nó trong F pha. Như vậy ứng với mỗi chất có (F – 1) phương trình liên hệ (thể hiện qua sự cân bằng về hoá thế hay qua các hằng số cân bằng). Tổng cộng, đối với n chất có n (F – 1) phương trình liên hệ.

Nếu giữa nồng độ của các chất còn có thêm r phương trình liên hệ nữa thì tổng số phương trình liên hệ sẽ là :

$$n(F - 1) + r.$$

– Số bậc tự do V = Số ẩn số – số phương trình

$$= F(n - 1) + 2 - [n(F - 1) + r]$$

$$= (n - r) - F + 2.$$

ở đây (n – r) = số chất – số phương trình liên hệ giữa chúng, chính là số cấu tử độc lập C. Như vậy :

$$V = C - F + 2.$$

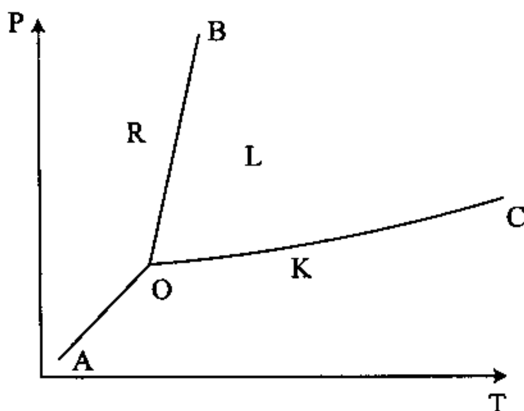
Đó chính là quy tắc pha.

3.5.4. Sử dụng quy tắc pha để xét đồ thị trạng thái của các chất nguyên chất

Như đã nói ở trên, cân bằng giữa các pha của một chất phụ thuộc vào các điều kiện bên ngoài, cụ thể là nhiệt độ và áp suất : ở mỗi giá trị của nhiệt độ và áp suất tồn tại những pha hoàn toàn xác định. Sự phụ thuộc này được biểu diễn trên đồ thị T – P. Đồ thị này được gọi là đồ thị trạng thái của các chất.

Trong trường hợp chung đồ thị trạng thái của một chất có dạng như trên hình 3.2. Đồ thị được chia thành 3 vùng :

Vùng R biểu diễn pha rắn
Vùng L biểu diễn pha lỏng
Vùng K biểu diễn pha khí.



Hình 3.2. Đồ thị trạng thái của một chất nguyên chất không có sự chuyển pha ở pha rắn.

Các đường OA, OB, OC là các đường phân giới giữa các vùng. Các đường này biểu diễn cân bằng giữa các pha :

OA : cân bằng R $\rightleftharpoons$ K

OB : cân bằng R $\rightleftharpoons$ L

OC : cân bằng L $\rightleftharpoons$ K.

Điểm O biểu diễn cân bằng của cả 3 pha R, L, K nên được gọi là điểm 3 (đối với nước điểm 3 có toạ độ $P_{H_2O} = 0,0060$ atm, $T = 273,1599K$)

Hệ số góc của các đường OA, OB, và OC được xác định bởi phương trình Clapeyron – Clausius :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (3.7)$$

ở đây ΔH : biến thiên entanpi của quá trình chuyển pha.

ΔV : biến thiên thể tích của quá trình tương ứng.

Có thể xây dựng phương trình Clapeyron – Clausius bằng cách sau : Khi hai pha a và b nằm cân bằng với nhau thì hoá thế, tức thế đẳng áp mol riêng phần của chúng phải bằng nhau :

$$G_a = G_b$$

Nếu khi thay đổi P và (hay) T mà cân bằng được bảo toàn thì thế đẳng áp mol riêng phần của chúng phải biến đổi sao cho :

$$dG_a = dG_b$$

Vì $dG = VdP - SdT$ nên :

$$V_a dP - S_a dT = V_b dP - S_b dT$$

hay

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_a - S_b}{V_a - V_b} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Mặt khác vì $\Delta S_{ch.p} = \Delta H_{ch.p}/T_{ch.p}$

nên :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Bây giờ chúng ta xét việc sử dụng quy tắc pha để khảo sát đồ thị này :

– *Ở các vùng* R, L, K : C = 1; F = 1, do đó V = 1 – 1 + 2 = 2. Hệ có hai bậc tự do, nghĩa là người ta có thể chọn tuỳ ý (trong giới hạn nhất định) cả T và P trong khi vẫn giữ được chất ở trạng thái R, L hay K tương ứng.

– *Ở các đường* OA, OB, OC : C = 1; F = 2 do đó V = 1 – 2 + 2 = 1. Hệ có một bậc tự do, nghĩa là để duy trì các hệ cân bằng hai pha người ta có thể thay đổi tuỳ ý hoặc T hoặc P. Khi một thông số đã được chọn thì thông số kia hoàn toàn phụ thuộc vào nó.

– *Ở điểm* O : C = 1 ; F = 3, do đó V = 1 – 3 + 2 = 0. Bậc tự do bằng không. O là điểm bất biến. Người ta không thể thay đổi bất kì một đại lượng nào (T hoặc P) mà không làm mất cân bằng đồng thời của cả 3 pha.

Bài tập

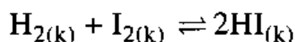
1. Người ta đun nóng một lượng PCl_5 trong một bình kín thể tích 12 lít ở 250°C :



$$PCl_{5(k)} \rightleftharpoons PCl_{3(k)} + Cl_{2(k)}$$

Lúc cân bằng trong bình có 0,21 mol PCl_5, 0,32 mol PCl_3, 0,32 mol Cl_2. Tính hằng số cân bằng K_c, K_p và ΔG^o của phản ứng.

2. Trong một bình phản ứng thể tích 10 lít, 0,5 mol H_2 và 0,5 mol I_2 phản ứng với nhau ở 448°C :



$$H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightleftharpoons 2HI_{(k)}$$

Hằng số cân bằng $K_c = 50$. Tính :

a – K_p ;

b – Áp suất chung trong bình ;

c – Số mol iôt còn lại không phản ứng lúc cân bằng ;

d – Áp suất riêng của mỗi chất lúc cân bằng.

3. Ở 817°C hằng số cân bằng K_p của phản ứng giữa CO_2 và $C_{(r)}$ nóng đỏ, dư để tạo thành CO là 10. Xác định :

a – Phần mol của các khí trong hỗn hợp lúc cân bằng khi áp suất chung bằng 4 atm ;

b – Áp suất riêng của CO_2 lúc cân bằng ;

c – Áp suất chung của hỗn hợp sao cho lúc cân bằng CO_2 chiếm 6% về thể tích.

4. Đối với phản ứng :

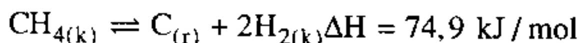


$$CuSO_4.5H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CuSO_4.3H_2O_{(r)} + 2H_2O_{(k)}$$

ở 25°C, $K_p = 1{,}086.10^{-4}$. Áp suất hơi nước bão hoà trong không khí ở 25°C là 0,0313 atm. Hỏi ở điều kiện này $CuSO_4.5H_2O$

có phải là một muối lên hoa (muối mất nước và rã ra) không ? Có thể dùng $CuSO_4 . 3H_2O$ như là một chất hút ẩm được không ?

5. Cho phản ứng :

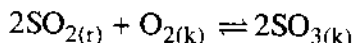


$$CH_{4(k)} \rightleftharpoons C_{(r)} + 2H_{2(k)} \Delta H = 74,9 \text{ kJ/mol}$$

ở 500°C, $K_p = 0,41$. Tính K_p ở 850°C.

Tính độ phân huỷ α của CH_4 và áp suất của hỗn hợp khí trong một bình thể tích 50 lít chứa 1 mol CH_4 và được giữ ở 850°C cho đến khi hệ đạt đến cân bằng.

6. Cho phản ứng :



$$2SO_{2(r)} + O_{2(k)} \rightleftharpoons 2SO_{3(k)}$$

– Bậc tự do của hệ bằng mấy ?

– Biết rằng ở 700K, dưới P = 1atm, thành phần của hệ lúc cân bằng là : SO_2 0,21 mol ; SO_3 10,30 mol, O_2 5,37 mol và N_2 84,12 mol.

Xác định :

a. Hằng số cân bằng K_p ;

b. Thành phần của hỗn hợp ban đầu ;

c. Độ chuyển hoá của SO_2 ;

d. Độ chuyển hoá của SO_2 sẽ là bao nhiêu nếu dùng O_2 tinh khiết (không có N_2), cho rằng số mol ban đầu của SO_2 và O_2 vẫn như số mol đã tính ở b. Áp suất chung của hệ luôn luôn bằng 1atm.

7. Ở 820°C hằng số cân bằng của phản ứng :



$$CaCO_{3(k)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

bằng 0,2. Người ta cho 0,1 mol $CaCO_3$ vào một bình chân không thể tích 22,4 lít và giữ ở 820°C. Xác định thành phần của hệ lúc cân bằng.

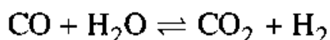
Nếu người ta tăng dần thể tích của bình, hãy biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất P vào thể tích của bình.

Trong một bình chân không thể tích 22,4 lít và được giữ ở 820°C, người ta để 0,1 mol CaO sau đó thêm dần CO_2 vào. Hãy biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất P của hệ vào số mol CO_2 đưa vào bình.

8. Cho cân bằng : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ở pha khí. Trong một bình chân không thể tích 0,5 lít, được duy trì ở 45°C, có $3.\ 10^{-3}$ mol N_2O_4 nguyên chất. Khi cân bằng được thiết lập áp suất trong bình là 194 mmHg. Xác định độ phân huỷ của N_2O_4 ở nhiệt độ này, và hằng số cân bằng K_p.

Biết biến thiên entanpi của phản ứng phân huỷ N_2O_4 là 72,8 kJ/mol. Tính K_p ở 21°C. Từ những kết quả trên hãy tính biến thiên entropi của phản ứng.

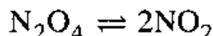
9. Ở 825°C hằng số cân bằng của phản ứng :



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

bằng 1. Nếu xuất phát từ một hỗn hợp đồng phân tử của CO và H_2O ở 825°C và ở áp suất 1 atm thì lúc cân bằng độ chuyển hoá của CO là bao nhiêu ? Nếu độ chuyển hoá của CO là 99% thì phải dùng bao nhiêu mol hơi nước cho 1 mol CO.

10. Nghiên cứu cân bằng đồng thể ở pha khí :



$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

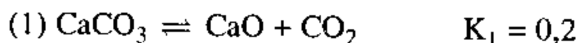
ở áp suất 1 atm người ta đo tỉ khối hơi so với không khí của hỗn hợp ở các nhiệt độ khác nhau và thu được kết quả sau :

Nhiệt độ (°C) :	45	60	80	100	120	140	180
$d_{hh/kk}$:	2,34	2,08	1,8	1,68	1,62	1,59	1,59

Nếu xuất phát từ N_2O_4 nguyên chất và nếu gọi a là độ phân huỷ của N_2O_4, hãy biểu diễn d = f (a) và tính hằng số cân bằng K_p ở các nhiệt độ. Điều gì xảy ra kể từ 140°C ?

11. 18,4 g N_2O_4 được đặt trong một bình chân không thể tích 5,9 lít ở 27°C, áp suất lúc cân bằng là 1 atm. Cùng lượng N_2O_4 ấy nhưng ở 110°C, áp suất cân bằng 1 atm đạt được khi thể tích là 12,14 lít. Tính độ phân huỷ của N_2O_4 ở 27 và 110°C. Từ đó xác định hằng số cân bằng ở hai nhiệt độ.

12. Ở 820°C các hằng số cân bằng của các phản ứng :



(1) $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ $\quad K_1 = 0,2$

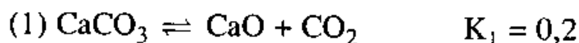


(2) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ $\quad K_2 = 2$

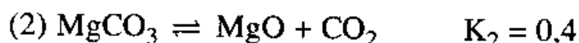
Trong một bình chân không thể tích 22,4 lít và được giữ ở 820°C, người ta cho vào 1 mol $CaCO_3$ và 1 mol C. Xác định thành phần của hệ lúc cân bằng. Sự phân huỷ $CaCO_3$ sẽ hoàn toàn khi thể tích của bình bằng bao nhiêu ?

13. Trong công nghiệp để điều chế hiđro người ta dùng khí hơi nước được sản xuất bằng phản ứng (1) : $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ và để loại CO người ta dùng phản ứng đảo chuyển (2) : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ với hằng số cân bằng $K_2 = 5$. Trong phản ứng (2) người ta dùng *n* mol hơi nước cho 1 mol CO. Giả sử *x* là phần mol của CO trong hỗn hợp lúc cân bằng. Hãy thiết lập mối quan hệ giữa *x*, *n* và K_2. Áp dụng bằng số cho trường hợp *n* = 3. Nếu muốn rằng khi cân bằng hỗn hợp không chứa quá 1 phần trăm CO thì giá trị của *n* phải bằng bao nhiêu ?

14. Ở 820°C hằng số cân bằng của các phản ứng :



(1) $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ $\quad K_1 = 0,2$



(2) $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ $\quad K_2 = 0,4$

Trong một xilanh thể tích rất lớn đã được làm chân không ở 820^oC người ta đưa vào 1 mol CaO, 1 mol MgO và 3 mol CO_2. Nhờ một pittong người ta nén dần dần hỗn hợp. Vẽ đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của P vào V và xác định toạ độ của các điểm đặc biệt.

15. Khi đốt nóng hơi nước dưới áp suất 1 atm người ta giả thiết rằng hơi nước bị phân huỷ thành hiđro và oxi và cả ba khí đều là lí tưởng.

– Tính giá trị của hằng số cân bằng K_p ở 1500K và 2000K biết rằng phần mol của hiđro lúc cân bằng tương ứng bằng $1,92.10^{-4}$ và $6,0 . 10^{-4}$.

– Giả thiết rằng biến thiên entanpi của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng từ 1500 đến 2000K, tính ΔH^o.

16. Nitơ phản ứng với oxi ở pha khí theo phản ứng : $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

Ở T = 1900K, $K_p = 4. 10^{-4}$.

Hiệu suất của NO được xác định bằng tỉ số giữa số mol NO được tạo thành lúc cân bằng và số mol NO có thể được tạo thành nếu phản ứng là hoàn toàn.

Tính hiệu suất đó ở 1900K và dưới áp suất 1 ba = 10^5 Pa trong hai trường hợp sau :

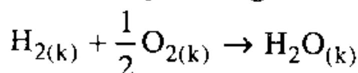
a) Hỗn hợp đồng phân tử của nitơ và oxi.

b) Hỗn hợp nitơ và oxi giống thành phần của không khí (1/5 oxi, 4/5 nitơ)

Chương IV
TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Trong các chương trước, khi nghiên cứu nhiệt động học của các phản ứng hoá học, chúng ta đã tìm được điều kiện để cho phản ứng hoá học nào đó có thể xảy ra. Đó là $\Delta G < 0$. *Một phản ứng có $\Delta G < 0$ được gọi là phản ứng có thể xảy ra về mặt nhiệt động học.* Mức độ tiến triển của phản ứng được xác định bằng hằng số cân bằng K với $\ln K = -\Delta G^o/RT$.

Tuy nhiên có nhiều phản ứng tuy có $\Delta G < 0$ nhưng thực tế hầu như không xảy ra. Ví dụ phản ứng :



$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)}$$

ở 298K có $\Delta G^o = -228{,}58$ kJ/mol, thế nhưng hỗn hợp hiđro và oxi có thể để hàng năm mà chẳng có phản ứng nào xảy ra cả. Trong những trường hợp như vậy người ta nói phản ứng có thể xảy ra về mặt nhiệt động học, nhưng nó xảy ra rất chậm, tốc độ phản ứng là vô cùng bé.

Dĩ nhiên là trong số các phản ứng có thể xảy ra về mặt nhiệt động học có nhiều phản ứng xảy ra rất nhanh, với tốc độ rất lớn, ví dụ, các phản ứng kết tủa, phản ứng trung hoà, phản ứng cháy, phản ứng nổ v.v...

Như vậy các phản ứng hoá học có thể xảy ra với tốc độ rất khác nhau. Việc nghiên cứu tốc độ của các phản ứng hoá học có ý nghĩa quan trọng cả về mặt lí thuyết cũng như về mặt thực tế.

Về mặt lí thuyết, việc nghiên cứu tốc độ phản ứng cho phép hiểu được cơ chế phản ứng, tức là cách xử sự của các phân tử

của các chất trong quá trình phản ứng, quan hệ giữa cấu tạo phân tử và khả năng phản ứng của chúng.

Về mặt thức tế, việc nghiên cứu tốc độ phản ứng và ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau đến tốc độ phản ứng cho phép chọn những điều kiện tối ưu để tiến hành phản ứng. Để sản xuất một sản phẩm hoá học nào đó điều quan trọng là làm sao cho tốc độ của phản ứng tổng hợp chất đó là lớn nhất, do đó năng suất lao động cao nhất và hiệu quả kinh tế lớn nhất.

Lĩnh vực hoá học nghiên cứu về tốc độ của các phản ứng hoá học được gọi là *động hoá học*.

Trong động hoá học người ta chia các hệ phản ứng thành hai loại là các hệ *đồng thể* và các hệ *dị thể*. Trong các hệ đồng thể môi trường phản ứng chỉ gồm một pha (khí hay lỏng), phản ứng hoá học được thực hiện trong không gian ba chiều. Trong các hệ dị thể thì một pha khí hay lỏng tiếp xúc với một pha rắn (thường đóng vai trò chất xúc tác), phản ứng xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa hai pha, nghĩa là trong một không gian hai chiều.

Trong tất cả các trường hợp tốc độ của các phản ứng hoá học thường được nghiên cứu trong sự phụ thuộc vào 3 yếu tố cơ bản sau :

– Nồng độ của các chất phản ứng ; *(ảnh hưởng của áp suất trong các hệ phản ứng có sự tham gia của các chất khí cũng giống như ảnh hưởng của nồng độ vì $P = CRT$)* .

– Nhiệt độ ;

– Bản chất của chất xúc tác.

4.1. ĐỊNH NGHĨA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ KHÁC NHAU ĐẾN TỐC ĐỘ CỦA CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

4.1.1. Định nghĩa tốc độ phản ứng hoá học

Như đã biết, trong quá trình diễn biến của các phản ứng hoá học các chất phản ứng bị tiêu thụ đi, còn các chất sản phẩm thì

được tạo thành. Nói cách khác, trong quá trình phản ứng nồng độ của các chất phản ứng và của các sản phẩm phản ứng đều thay đổi. Phản ứng xảy ra càng nhanh (tức tốc độ phản ứng càng lớn) thì trong một đơn vị thời gian biến thiên nồng độ của các chất trong hệ phản ứng càng lớn và ngược lại.

Như vậy có thể dùng độ biến thiên nồng độ của các chất (chất phản ứng hay sản phẩm phản ứng) trong một đơn vị thời gian làm thước đo tốc độ của các phản ứng hoá học.

Tốc độ phản ứng hoá học được đo bằng độ biến thiên nồng độ của các chất phản ứng (hay sản phẩm phản ứng) trong một đơn vị thời gian

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad (4.1)$$

Ở đây v là tốc độ phản ứng : ΔC là biến thiên nồng độ trong khoảng thời gian Δt.

Vì tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng nên v được xác định bằng biểu thức (4.1) chỉ là tốc độ trung bình trong khoảng thời gian Δt. Tốc độ trung bình này sẽ tiến tới bằng tốc độ tức thời tại thời điểm t khi Δt tiến tới 0 :

$$v_1 = \lim_{\Delta t \to 0} \Delta C / \Delta t = dC / dt \qquad (4.2)$$

Như vậy, từ những điều đã trình bày ở trên có thể nói rằng tốc độ tức thời (sau này sẽ gọi là tốc độ) của phản ứng A + B → C + D được biểu diễn bằng :

$$v = -\,dC_A/dt = -\,dC_B/dt = dC_C/dt = dC_D/dt \qquad (4.3)$$

Sở dĩ phải đặt dấu trừ trước dC_A và dC_B vì trong quá trình phản ứng nồng độ của A và B giảm dần.

Đối với phản ứng ở dạng tổng quát :



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

với a, b, c, d là các hệ số tỉ lượng của các chất trong phương trình phản ứng, biến thiên nồng độ của các chất sẽ tỉ lệ với các

hệ số tỉ lượng tương ứng của chúng. Do đó tốc độ phản ứng được xác định theo hệ thức :

$$v = -dC_A/adt = -dC_B/bdt = dC_C/cdt = dC_D/ddt \qquad (4.4)$$

Chú ý : Trong tất cả các hệ thức trên nồng độ được biểu diễn bằng mol/l.

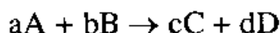
4.1.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến tốc độ phản ứng hoá học

1. Ảnh hưởng của nồng độ

Thoạt đầu, xuất phát từ lí luận cho rằng muốn cho phản ứng hoá học xảy ra thì các phân tử của các chất phản ứng phải va chạm với nhau. Số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn. Mặt khác, số phân tử của một chất lại tỉ lệ với nồng độ của nó trong hệ phản ứng. Do đó người ta đi đến kết luận rằng :

Tốc độ của phản ứng hoá học tỉ lệ với tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng với các luỹ thừa tương ứng là các hệ số phân tử trong phương trình phản ứng.

Ví dụ : Đối với phản ứng :



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

tốc độ phản ứng được biểu diễn bằng :

$$v = k.\,[A]^a\,.\,[B]^b \qquad (4.5)$$

Kết luận này được gọi là *định luật tác dụng khối lượng*, do Gulberg và Waage đưa ra vào các năm 1864 và 1867.

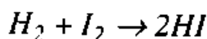
Trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng (4.5) k là hệ số tỉ lệ và được gọi là *hằng số tốc độ phản ứng*. Hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng (năng lượng hoạt hoá và entropi hoạt hoá – sẽ xét sau) và nhiệt độ.

Cần nhấn mạnh rằng những nghiên cứu thực nghiệm rộng rãi cho thấy là *chỉ một số rất ít phản ứng tuân theo định luật tác dụng khối lượng*.

Trong động hoá học, để phân biệt các phản ứng người ta dùng một đại lượng gọi là bậc phản ứng. Bậc phản ứng là tổng các số mũ của các thừa số nồng độ trong phương trình tốc độ phản ứng. Ví dụ, trong phản ứng tổng quát ở trên, phương trình tốc độ phản ứng là :

$$v = k.[A]^a[B]^b$$

bậc phản ứng sẽ là a + b. Như vậy, nếu định luật tác dụng khối lượng được tuân theo nghiêm ngặt thì bậc của một phản ứng đã cho nào đó phải luôn luôn bằng tổng các hệ số phân tử của các chất tham gia phản ứng trong phương trình phản ứng của nó. Phản ứng :



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

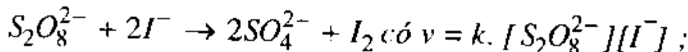
là một ví dụ điển hình. Tốc độ của phản ứng này được biểu diễn bằng phương trình

$$v = k.[H_2][I_2]$$

Bậc phản ứng là 1 + 1 = 2.

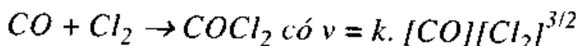
Tuy nhiên, có rất nhiều phản ứng không tuân theo định luật tác dụng khối lượng, bậc của chúng không bằng tổng các hệ số phân tử trong phương trình phản ứng. Bậc phản ứng của chúng có thể là một số nguyên, một phân số hay có khi là không xác định. Ví dụ :

– Phản ứng :



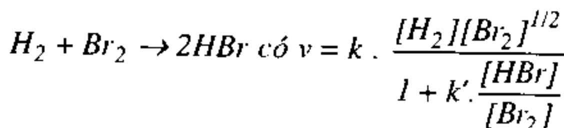
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 \text{ có } v = k.[S_2O_8^{2-}][I^-] ;$$

– Phản ứng :



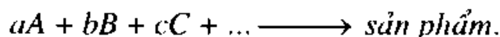
$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2 \text{ có } v = k.[CO][Cl_2]^{3/2}$$

– Phản ứng :



$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \text{ có } v = k.\frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'.\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Bậc phản ứng là một đại lượng thực nghiệm. Trong trường hợp tổng quát đối với phản ứng :



$$aA + bB + cC + ... \longrightarrow \text{sản phẩm.}$$

Phương trình tốc độ phản ứng được biểu diễn bằng :

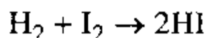
$$v = k.\,[A]^p.\,[B]^q.\,[C]^r ...$$

Trong đó p, q, r... được gọi là bậc phản ứng riêng đối với các chất A,B,C... tương ứng, còn bậc phản ứng chung của phản ứng thì bằng tổng các bậc phản ứng riêng của tất cả các chất

$$n = p + q + r$$

Để xác định bậc phản ứng riêng đối với một chất nào đó người ta nghiên cứu sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng với nồng độ của chất đó khi nồng độ của các chất còn lại là dư và rất lớn, để cho trong quá trình phản ứng nồng độ của chúng thay đổi không đáng kể, và do đó không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Trong điều kiện đó tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất được chọn.

Sự không tuân theo định luật tác dụng khối lượng cho thấy rằng phản ứng hoá học không phải xảy ra bằng cách va chạm đồng thời của tất cả các phân tử của các chất tham gia phản ứng. Sự va chạm đồng thời của tất cả các phân tử của các chất tham gia phản ứng chỉ xảy ra trong các *phản ứng đơn giản*, trong đó chỉ có 1, 2, hoặc 3 phân tử tham gia và chỉ xảy ra sự thay đổi (bứt dứt và tạo thành) một số ít liên kết. Ví dụ phản ứng :

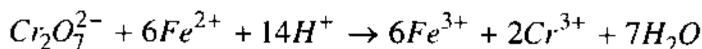


$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

Đối với các *phản ứng phức tạp* (có nhiều phân tử tham gia, phá vỡ và tạo thành nhiều liên kết) người ta cho rằng chúng phải xảy ra qua nhiều *giai đoạn cơ sở*, trong mỗi giai đoạn này chỉ xảy ra sự va chạm của 1, 2 hay 3 phân tử.

Về mặt xác suất dễ dàng thấy rằng sự va chạm của 2 phân tử có xác suất đáng kể, sự va chạm đồng thời của 3 phân tử có xác suất bé hơn nhiều và xác suất của sự va chạm đồng thời của 4

phân tử là vô cùng bé. Do đó có thể nói rằng sự kiện 4 hay hơn 4 phân tử va chạm đồng thời để xảy ra phản ứng hoá học là không thể có được. Chẳng hạn, trong phản ứng :

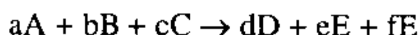


$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

không thể có sự va chạm đồng thời của 21 phân tử để xảy ra phản ứng. Từ đó thấy rằng quan điểm về sự tiến hành theo giai đoạn của các phản ứng phức tạp là hoàn toàn hợp lí.

Người ta gọi số phân tử tham gia vào một giai đoạn cơ sở là phân tử số của nó.

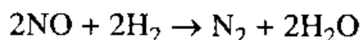
Theo quan điểm trên, một phương trình phản ứng ở dạng thông thường :



$$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fE$$

chỉ cho chúng ta biết một sơ đồ tổng quát rằng, xuất phát từ a mol chất A, b mol chất B và c mol chất C, cuối phản ứng sẽ thu được d mol chất D, e mol chất E và f mol chất F, chứ không cho biết cách thức phản ứng xảy ra như thế nào.

Trong trường hợp chung cần phải hình dung rằng *phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn cơ sở khác nhau, mỗi giai đoạn cơ sở này được đặc trưng bằng một hằng số tốc độ xác định, tức là có tốc độ khác nhau, và tốc độ của phản ứng tổng cộng sẽ được xác định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.* Giai đoạn chậm nhất này được gọi là *giai đoạn quyết định tốc độ* của phản ứng. Như vậy tập hợp của tất cả các giai đoạn cơ sở của một phản ứng sẽ cho biết cách thức mà phản ứng xảy ra, và do đó nó được gọi là *cơ chế* của phản ứng. Các cơ chế của phản ứng thường được xây dựng trên cơ sở nghiên cứu thực nghiệm về tốc độ phản ứng. Ví dụ, khi nghiên cứu phản ứng :



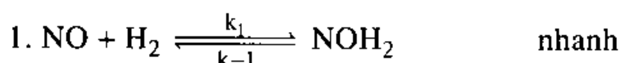
$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

người ta thu được phương trình tốc độ phản ứng sau :

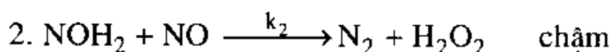
$$v = k.\,[NO]^2.\,[H_2]$$

Như vậy đây là một phản ứng bậc 3, không tuân theo định luật tác dụng khối lượng, tức là một phản ứng phức tạp.

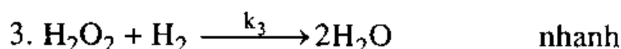
Người ta giả thiết rằng phản ứng xảy ra theo các giai đoạn cơ sở sau :



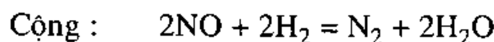
1. $NO + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NOH_2$ nhanh



2. $NOH_2 + NO \xrightarrow{k_2} N_2 + H_2O_2$ chậm



3. $H_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_3} 2H_2O$ nhanh



Cộng : $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$

Như vậy tập hợp của ba giai đoạn cơ sở phản ảnh sơ đồ tổng quát của phản ứng, trong đó mỗi giai đoạn cơ sở chỉ bao gồm sự va chạm của 2 phân tử. Trong số 3 giai đoạn trên thì giai đoạn 2 xảy ra chậm nhất. Nó là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Gọi v là tốc độ của phản ứng và v_2 là tốc độ của giai đoạn 2, chúng ta có :

$$v = v_2 = k_2 [NOH_2][NO]$$

NOH_2 là một sản phẩm trung gian, nồng độ của nó được xác định từ cân bằng (1) :

$$\frac{[NOH_2]}{[NO][H_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow [NOH_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][H_2]$$

Thay giá trị của $[NOH_2]$ vào biểu thức của v, chúng ta được :

$$v = k_2[NOH_2][NO] = k_2 . k_1/k_{-1} . [NO]^2[H_2] = k . [NO]^2[H_2].$$

Chúng ta đã tìm được biểu thức của v phù hợp với thực nghiệm. Như vậy, tập hợp các giai đoạn được giả thiết ở trên có thể phản ảnh cách thức mà phản ứng đó xảy ra và do đó nó được xem là *cơ chế của phản ứng* đó. Những nguyên tắc của việc thiết lập cơ chế của một phản ứng sẽ được xét ở phần sau. Cần

lưu ý rằng mọi cơ chế đều chỉ là giả thiết. Một cơ chế được chấp nhận là một cơ chế có thể giải đáp thoả đáng các dữ kiện thực nghiệm. Một phản ứng có thể có nhiều cơ chế khác nhau nếu như chúng cùng thoả mãn điều kiện trên.

Như vậy phản ứng đơn giản chỉ là trường hợp riêng của các phản ứng phức tạp khi cơ chế của nó chỉ bao gồm một giai đoạn cơ sở.

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

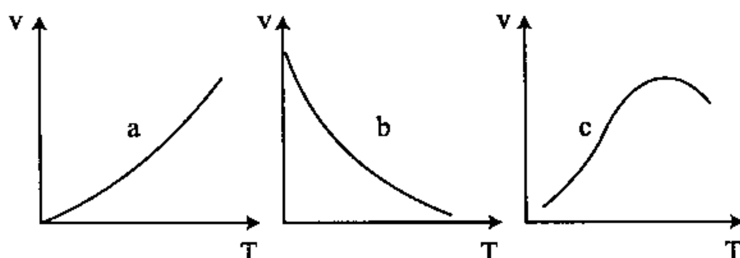
Vấn đề ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ của phản ứng hoá học là một trong những vấn đề trọng tâm của động hoá học. Việc nghiên cứu vấn đề này cho phép hiểu được bản chất của tương tác hoá học. Ý nghĩa thực tiễn của vấn đề cũng rõ ràng : nó cho phép chọn chế độ nhiệt tối ưu cho các phản ứng hoá học.

Trong cuộc sống hàng ngày, để bảo quản thực phẩm người ta dùng tủ lạnh hay kho lạnh ; để chuẩn bị thức ăn nhanh và kĩ người ta dùng nồi áp suất ; để giặt quần áo nhanh và sạch người ta giặt bằng nước nóng v.v... Những việc làm này chính là việc sử dụng có ý thức ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ của phản ứng hoá học.

Tốc độ của các phản ứng hoá học khác nhau phụ thuộc vào nhiệt độ theo những cách thức và những mức độ khác nhau. Đa số phản ứng có tốc độ tăng khi tăng nhiệt độ ; một số khác thì bị chậm lại khi nhiệt độ tăng lên, còn loại thứ ba thì sự phụ thuộc phức tạp hơn : lúc đầu tốc độ phản ứng tăng theo nhiệt độ, nhưng khi nhiệt độ đạt đến một giới hạn nhất định thì tốc độ phản ứng lại giảm dần. Hình 4.1 biểu diễn các kiểu phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ nói trên.

Kiểu thứ nhất (4.1.a) đặc trưng cho các phản ứng đơn giản ; kiểu thứ hai (4.1.b) xảy ra khi có phản ứng nghịch mà sự thay đổi tốc độ của nó theo nhiệt độ mạnh hơn của phản ứng thuận còn kiểu thứ ba (4.1.c) thuộc về các phản ứng xúc tác enzim : lúc đầu nhiệt độ ảnh hưởng tốt đến phản ứng, nhưng khi nhiệt độ

đạt đến một giới hạn nào đó thì enzim bị phá huỷ, hoạt tính xúc tác của nó mất dần đi, kéo theo sự giảm tốc độ phản ứng.



Hình 4.1. Các cách thức có thể của sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ

Trong các phần tiếp theo chúng ta giới hạn *chỉ xét các phản ứng đơn giản.*

a) Kết quả thực nghiệm

Những nghiên cứu thực nghiệm rộng rãi cho thấy rằng đối với đa số các phản ứng hoá học, khi tăng nhiệt độ thêm 10^o thì tốc độ phản ứng tăng lên từ 2 đến 4 lần. Ví dụ, đối với phản ứng :



$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Nếu cho rằng ở 0^oC, k = 1 thì :

t (^oC) :	0	10	20	40	60
k :	1	2,08	4,38	16,2	30,95

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng dĩ nhiên người ta phải cố định nồng độ của các chất tham gia phản ứng. Do đó sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ thực chất là sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ.

Người ta thường gọi số lần tăng của tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng thêm 10^o là *hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng* và kí hiệu bằng γ. Như vậy giữa hệ số nhiệt độ của tốc độ phản

ứng và các hằng số tốc độ phản ứng ở hai nhiệt độ t và t + 10 có quan hệ sau :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma \text{ với } \gamma = 2 \div 4 \qquad (4.6)$$

Năm 1889 bằng những nghiên cứu công phu Arrhenius (Svante Arrhenius, người Thuỵ Điển, giải thưởng Nobel về hoá học năm 1903) đã đưa ra phương trình thực nghiệm biểu diễn mối quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng và nhiệt độ :

$$\ln k = C_1 - \frac{C_2}{T} \qquad (4.7)$$

với k là hằng số tốc độ phản ứng, T là nhiệt độ tuyệt đối, C_1 và C_2 là các hằng số phụ thuộc vào bản chất của phản ứng, trong đó C_2 luôn luôn dương.

Có thể viết lại phương trình (4.7) dưới dạng :

$$k = e^{C_1 - C_2/T}$$

Hay $$k = A.\, e^{-C_2/T} \text{ với } A = e^{C_1} \qquad (4.8)$$

Phương trình (4.8) cho thấy hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo một hàm luỹ thừa.

b) Thuyết va chạm hoạt động. Khái niệm về năng lượng hoạt động hoá của phản ứng hoá học

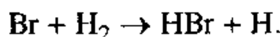
Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ có thể giải thích trên cơ sở *thuyết va chạm hoạt động*. Tuy nhiên, trước khi xét nội dung của thuyết này chúng ta hãy xét *thuyết va chạm*, tiền thân của thuyết va chạm hoạt động. Thuyết va chạm hoạt động chính là sự phát triển và hoàn thiện của thuyết va chạm.

b.1. Thuyết va chạm

Thuyết này xuất phát từ quan điểm cho rằng để xảy ra phản ứng hoá học thì các phần tử của các chất tham gia phản ứng (nguyên tử, phân tử, ion...) phải va chạm với nhau, do đó, tốc độ của phản

ứng hoá học được xác định bởi số va chạm giữa các phân tử của các chất tham gia phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Chúng ta hãy xét vấn đề này qua một ví dụ cụ thể, chẳng hạn phản ứng



$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H.$$

Một cách gần đúng, có thể xem các phân tử đều có dạng hình cầu. Gọi r_1 là bán kính của Br, r_2 là bán kính của phân tử H_2. Chúng ta cần phải tính số va chạm giữa các nguyên tử Br và các phân tử H_2 trong một đơn vị thời gian.

Một va chạm xảy ra khi các trung tâm của các quả cầu nằm ở khoảng cách $r = r_1 + r_2$. Nếu một nguyên tử brom chuyển động với tốc độ h cm/s thì trong 1s nó sẽ va chạm tất cả các phân tử hiđro nằm trong một hình trụ có bán kính r và chiều cao h. Tổng số phân tử hiđro chứa trong hình trụ này sẽ là :

$$n_{H_2} = \frac{[H_2].N.V}{1000}$$

ở đây $[H_2]$ là nồng độ (mol/l) của hiđro,

N – số Avogadro,

V – thể tích của hình trụ (tính bằng cm^3)

Vì $V = \pi r^2 h$

nên $$n_{H_2} = \frac{[H_2].N}{1000}.\pi.r^2.h$$

Đây cũng chính là số va chạm giữa một nguyên tử brom với các phân tử hiđro trong 1s.

Nếu nồng độ brom là [Br] thì số va chạm giữa các nguyên tử Br với các phân tử H_2 trong 1s và trong 1 lít sẽ là :

$$z = n_{H_2}.[Br].N = \frac{N^2}{1000}\pi.r^2 h.[H_2][Br]$$

và nếu mỗi va chạm đều gây nên phản ứng thì tốc độ phản ứng sẽ là :

$$v_{pư} = \frac{z}{N} = \frac{N}{1000}.\pi.r^2.h[H_2][Br] \qquad (4.9)$$

Như vậy chúng ta thu được biểu thức của định luật tác dụng khối lượng với hằng số tốc độ phản ứng :

$$k = \frac{n}{1000}.\pi.r^2.h$$

Nếu lấy r = 5Å, h = 300 m/s thì :

$$k = 6{,}023.\ 10^{23}.\ 10^{-3}.\ 3{,}14.\ (5.\ 10^{-8})^2\ .3.\ 10^4$$

$$k \approx 1{,}5.\ 10^{11}\ l\ .mol^{-1}.\ s^{-1}$$

Giá trị này của hằng số tốc độ phản ứng là quá lớn so với các giá trị thu được bằng thực nghiệm (khoảng $10^{-2} - 10^{-3}\ l.\ mol^{-1}.\ s^{-1}$)

Mặt khác nếu dùng các kết quả thu được từ lí thuyết va chạm để giải thích ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng người ta cũng thấy rằng sự giải thích là không thoả đáng. Thật vậy, vì tốc độ trung bình của các phân tử khí.

$$v = (3k\ T/m)^{1/2} \qquad (4.10)$$

Theo (4.10) khi nhiệt độ tăng từ T_1 đến T_2 chúng ta có :

$$k_{T_2} : k_{T_1} = v_{T_2} : v_{T_1} = (T_2 : T_1)^{1/2} \qquad (4.11)$$

Mức độ tăng của hằng số tốc độ phản ứng chỉ bằng căn bậc hai của mức độ tăng nhiệt độ. Chẳng hạn, khi nhiệt độ tăng từ 273K lên đến 283K hằng số tốc độ phản ứng chỉ tăng :

$$k_{T_2} : k_{T_1} = (283 : 273)^{1/2} = 1{,}018 \text{ lần.}$$

Rõ ràng là kết quả này không phù hợp với thực nghiệm.

b.2. Thuyết va chạm hoạt động. Khái niệm về năng lượng hoạt động hoá của phản ứng hoá học.

Những điểm vừa phân tích ở trên cho thấy rằng nếu chỉ dựa trên thuyết va chạm thì không thể giải thích thoả đáng các kết

quả thực nghiệm. Điều đó nói lên rằng không phải mọi va chạm của các phân tử đều dẫn đến phản ứng hoá học. Người ta cho rằng chỉ những va chạm của các phân tử thoả mãn 2 điều kiện.

– Có năng lượng xác định (yếu tố năng lượng),

– Có định hướng xác định (yếu tố định hướng)

mới có hiệu quả, nghĩa là dẫn đến phản ứng. Các phân tử thoả mãn 2 điều kiện này được gọi là *các phân tử hoạt động* và va chạm của chúng được gọi là *va chạm hoạt động*.

– *Về yếu tố năng lượng :* Chúng ta xét yếu tố này qua ví dụ phản ứng :



$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$

Dễ dàng thấy rằng để cho phản ứng có thể xảy ra, khi nguyên tử Br và phân tử H_2 va chạm với nhau, năng lượng (động năng) của chúng phải đủ lớn để thắng được lực đẩy lẫn nhau giữa các lớp vỏ electron của chúng. Khi hai phân tử đã chập lại với nhau chúng tạo thành một tập hợp được gọi là *trạng thái chuyển tiếp* hay *phức hoạt động* trong đó liên kết H – Br bắt đầu được tạo thành, còn liên kết H – H thì chưa bị phá vỡ nhưng đã bị yếu đi. Phức hoạt động này thường được biểu diễn như sau :



[Br...H...H]

Phức hoạt động có năng lượng cao, không bền. Nó có thể phân huỷ theo 2 cách :

– Phá vỡ liên kết Br ... H để tạo thành các chất đầu :

– Phá vỡ liên kết H ... H để tạo thành các sản phẩm.

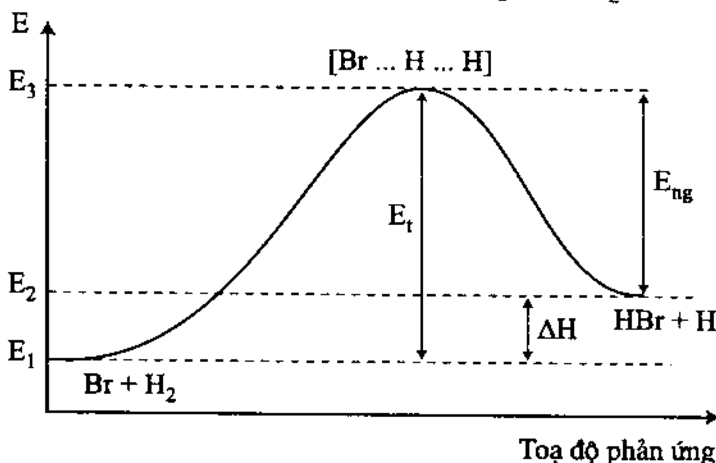
Toàn bộ quá trình có thể biểu diễn bằng sơ đồ :



$$Br + H_2 \rightleftharpoons [Br...H...H] \rightarrow HBr + H$$

Để thay rõ quan hệ giữa các chất đầu ($Br + H_2$), trạng thái trung gian hoạt động (Br ... H ... H) và các sản phẩm (HBr và H) người ta thường dùng một sơ đồ, gọi là *đồ thị phản ứng*. Đó là một hệ toạ độ vuông góc mà trục tung được dùng để biểu diễn

năng lượng của hệ, còn trục hoành biểu diễn một thông số nào đó đặc trưng cho sự tiến triển của phản ứng (ví dụ thời gian, khoảng cách giữa các nguyên tử v.v...) thường được gọi là toạ độ phản ứng. Hình 4.2 biểu diễn đồ thị của phản ứng $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$



Hình 4.2. Đồ thị của phản ứng $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$

Trên đồ thị này E_1 biểu diễn năng lượng của hệ ở trạng thái đầu ($Br + H_2$), E_2 – năng lượng của hệ ở trạng thái cuối (HBr + H). Vì phản ứng thu nhiệt (ΔH = 70 kJ/mol) nên $E_1 < E_2$. E_3 biểu diễn năng lượng của phức hoạt động Br ... H ... H. Hiệu số $E_3 - E_1$ được gọi là *năng lượng hoạt động hoá* của phản ứng (chính xác hơn là của phản ứng thuận). Có thể xem năng lượng hoạt động hoá là hàng rào năng lượng mà các phân tử của các chất phản ứng cần phải vượt qua để chuyển hoá thành sản phẩm.

Ý nghĩa vật lí của vấn đề là ở chỗ ở nhiệt độ thường, phần lớn các phân tử khí (giả sử là khí lí tưởng) đều ở trạng thái cơ bản và năng lượng (động năng) trung bình bằng $\frac{3}{2}kT$. Ở trạng thái này va chạm giữa các phân tử chỉ là những va chạm đàn hồi, nghĩa là va chạm không hiệu quả, không dẫn đến phản ứng.

Va chạm chỉ có hiệu quả khi các phân tử có năng lượng cao hơn so với năng lượng trung bình trên một giá trị xác định, đủ để khi va chạm với nhau chúng có thể chập với nhau để tạo thành phức hoạt động. Những phân tử có đủ năng lượng này được gọi là các *phân tử hoạt động* và lượng năng lượng dư này được gọi là năng lượng hoạt động hoá của phân tử tương ứng. Năng lượng hoạt động hoá của phản ứng sẽ là tổng các năng lượng hoạt động hoá của các chất phản ứng.

Từ quan điểm này chúng ta có thể chứng minh được rằng sự phụ thuộc cả hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ tuân theo định luật Arrhenius.

Thật vậy, đối với phản ứng đang xét, nếu gọi E_{Br} là năng lượng hoạt động hoá của brom nguyên tử, còn E_{H_2} là năng lượng hoạt động hoá của hiđro phân tử : C_{H_2} và C_{Br} là nồng độ tương ứng của chúng. Theo định luật phân bố Boltzmann, nồng độ của các phân tử hoạt động (gọi là nồng độ hoạt động) của Br và H_2 sẽ là :

$$C^*_{Br} = C_{Br}.e^{-E(Br)/RT}$$

$$C^*_{H_2} = C_{H_2}.e^{-E(H_2)/RT} \qquad (4.12)$$

Theo thuyết va chạm hoạt động, tốc độ phản ứng phải tỉ lệ với chính các nồng độ hoạt động này, nghĩa là :

$$v = k'.C^*_{Br}.C^*_{H_2} = k'.C_{Br}.e^{-E(Br)/RT}.C_{H_2}.e^{-E(H_2)/RT}$$

$$= k'C_{Br}C_{H_2}.e^{-[E(Br)+E(H_2)]/RT} = k'e^{-E/RT}.C_{Br}C_{H_2} \qquad (4.13)$$

Mặt khác, theo định luật tác dụng khối lượng, đối với phản ứng đang xét

$$v = kC_{Br}\,C_{H_2} \qquad (4.14)$$

So sánh (4.13) và (4.14), chúng ta có

$$k = k'e^{-E/RT}$$

hay $\ln k = \ln k' - E/RT$ (4.15)

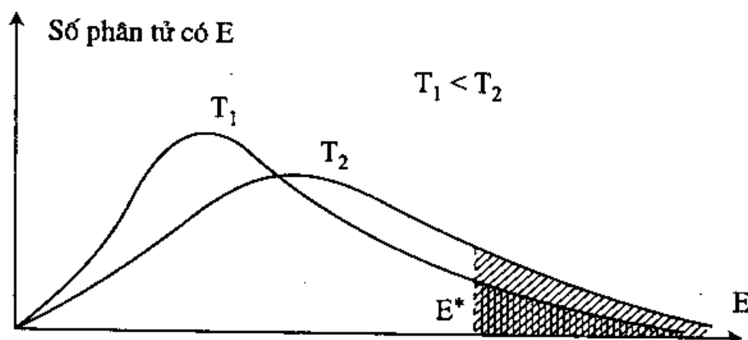
Nếu so sánh (4.15) với phương trình thực nghiệm của Arrhenius.

$$\ln k = C_1 - C_2/T$$

chúng ta có $C_1 = \ln k'$ và $C_2 = E/R$. Vì E luôn luôn dương nên $C_2 = E/R$ cũng luôn luôn dương. Chúng ta thấy có sự phù hợp tốt giữa thuyết va chạm hoạt động và những quan sát thực nghiệm của Arrhenius, và do đó phương trình Arrhenius được viết dưới dạng :

$$\boxed{k = A.\, e^{-E/RT}} \qquad (4.16)$$

Bản chất của sự tăng tốc độ phản ứng theo nhiệt độ là sự tăng số phân tử hoạt động khi nhiệt độ tăng. Điều này có thể thấy rõ trên đồ thị biểu diễn sự phân bố các phân tử theo năng lượng (hình 4.3). Năng lượng hoạt động hoá là năng lượng giới hạn mà phân tử cần phải có để phản ứng có thể xảy ra. Từ đồ thị thấy rõ rằng ở nhiệt độ $T_2 > T_1$ số phân tử có năng lượng lớn hơn E^* (phần gạch chéo) tăng lên rõ rệt so với ở nhiệt độ T_1.



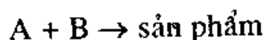
Hình 4.3. Sự phân bố các phân tử theo năng lượng

– *Về yếu tố định hướng.* Trong phương trình Arrhenius (4.16). thừa số trước luỹ thừa A đặc trưng cho *tần số va chạm*

có hiệu quả của các phân tử hoạt động. Tần số này đến lượt nó lại phụ thuộc vào sự định hướng của các phân tử va chạm. Nói cách khác, thừa số A đặc trưng cho yếu tố định hướng của các phân tử tham gia phản ứng. Dễ dàng thấy rằng, để cho va chạm của các phân tử có hiệu quả, ngoài việc phải có năng lượng cần thiết, chúng còn phải có sự định hướng tương ứng thích hợp. Điều này đặc biệt quan trọng đối với các phản ứng giữa các phân tử có cấu tạo phức tạp, trong đó phản ứng chỉ xảy ra ở các trung tâm hay các nhóm chức nhất định. Sự hiện diện của yếu tố năng lượng và yếu tố định hướng sẽ được thấy rõ ràng hơn khi xét thuyết trạng thái chuyển tiếp.

c) Thuyết trạng thái chuyển tiếp

Theo thuyết trạng thái chuyển tiếp, trong phản ứng đơn giản



$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$$

trước hết A và B kết hợp với nhau tạo thành một *trạng thái chuyển tiếp* hay *phức hoạt động* theo một quá trình thuận nghịch, sau đó phức hoạt động được tạo thành mới phân huỷ thành các sản phẩm. Toàn bộ quá trình được biểu diễn như sau :



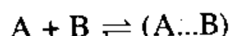
$$A + B \rightleftharpoons (A...B) \rightarrow \text{sản phẩm.}$$

Tốc độ của phản ứng được xác định bởi số mol phức hoạt động vượt qua hàng rào năng lượng để chuyển thành sản phẩm trong một đơn vị thời gian và trong một đơn vị thể tích :

$$v = [A...B]\,\nu \qquad (4.17)$$

Ở đây [A...B] là nồng độ của phức hoạt động được tạo thành, ν là tần số chuyển từ phức hoạt động thành sản phẩm (tần số chuyển ν được xác định từ hệ thống tổng quát của Planck $\varepsilon = h\nu = kT$ hay $\nu = kT/h$. Ở 300K, $\nu = 1{,}38.10^{-23}.\ 300 : 6{,}63.\ 10^{-34} = 0{,}63.\ 10^{13}s^{-1}$).

[A...B] được xác định từ cân bằng :



$$A + B \rightleftharpoons (A...B)$$

với hằng số cân bằng

$$K = \frac{[A...B]}{[A].[B]} \qquad (4.18)$$

$$\rightarrow \qquad [A...B] = K.\ [A]\ [B] \qquad (4.19)$$

thay giá trị của [A...B] ở (4.19) vào (4.17), chúng ta có :

$$v = K[A].\ [B].\ \nu \qquad (4.20)$$

Mặt khác, hằng số cân bằng K liên hệ với biến thiên entanpi ΔH^* và biến thiên entropi ΔS^* của quá trình hoạt hoá (tạo thành phức hoạt động) theo hệ thức :

$$-RT\ln K = \Delta G^{o*} = \Delta H^{o*} - T\Delta S^{o*}$$

hay

$$K = e^{-\Delta H^{o*}/RT + \Delta S^{o*}/R} \qquad (4.21)$$

Thay (4.21) vào (4.20), chúng ta có :

$$v = \nu.\ [A].[B].e^{-\Delta H^{o*}/RT + \Delta S^{o*}/R} \qquad (4.22)$$

so sánh (4.22) với biểu thức của định luật tác dụng khối lượng :

$$v = k\ .\ [A].[B]$$

chúng ta có :

$$k = \nu.e^{-\Delta H^{o*}/RT + \Delta S^{o*}/R} \qquad (4.23)$$

(4.23) cho thấy rõ ràng rằng hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào biến thiên entanpi hoạt hoá (yếu tố năng lượng) và biến thiên entropi hoạt hoá (yếu tố định hướng).

Nhận xét : Về quan hệ giữa "năng lượng hoạt động hoá" và "biến thiên entanpi hoạt hoá"

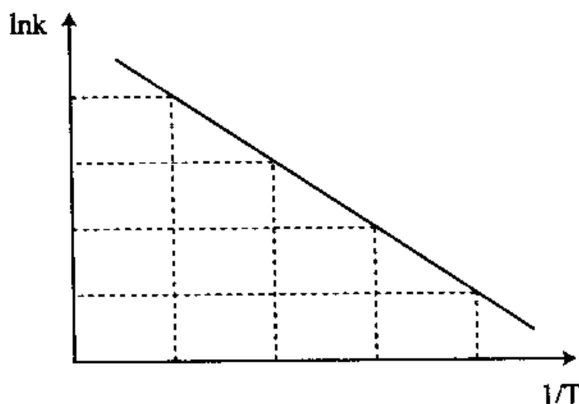
Năng lượng hoạt động hoá E Arrhenius là một đại lượng thực nghiệm và được xác định bằng phương pháp sau : Từ phương trình Arrhenius :

$$k = A.\ e^{-E/RT}$$

khi chuyển sang dạng logarit, ta có :

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (4.24)$$

Phương trình (4.24) cho thấy lnk là một hàm tuyến tính của 1/T với hệ số góc bằng –E/R. Do đó, để xác định năng lượng hoạt động hoá E của một phản ứng nào đó, người ta xác định hằng số tốc độ phản ứng k ở một số nhiệt độ T khác nhau, sau đó vẽ đồ thị sự phụ thuộc của lnk vào $\frac{1}{T}$. Đồ thị thu được sẽ là một đường thẳng mà hệ số góc của nó bằng –E/R. Từ đó tính được E của phản ứng (hình 4.4)



Hình 4.4. Phương pháp xác định năng lượng hoạt động hoá của phản ứng

Tính toán lí thuyết cho thấy : $E = \Delta H + RT$. Ở nhiệt độ khoảng 298K, số hạng RT bằng khoảng 2,5 kJ/mol, rất nhỏ so với ΔH. Vì vậy người ta thường đồng nhất năng lượng hoạt động hoá của Arrhenius E với biến thiên entanpi hoạt hoá ΔH.

3. Ảnh hưởng của chất xúc tác

a) Định nghĩa, khái niệm và đặc điểm của các quá trình xúc tác.

Định nghĩa : *Xúc tác là sự làm thay đổi tốc độ của các phản ứng hoá học được thực hiện bởi một số chất mà ở cuối quá trình*

các chất này vẫn còn nguyên vẹn (ở đây muốn nói đến sự nguyên vẹn về khối lượng và tính chất hoá học. Như sẽ thấy sau này, các chất xúc tác tham gia vào các quá trình trung gian cho nên sau phản ứng trạng thái vật lí của chúng thường bị thay đổi)

Chất gây ra sự xúc tác được gọi là chất xúc tác.

Thông thường thuật ngữ "chất xúc tác" được dùng để chỉ các chất làm tăng tốc độ phản ứng(thường gọi là chất xúc tác dương). Các chất làm giảm tốc độ phản ứng (chất xúc tác âm) thường được gọi là *các chất ức chế*. Tuy việc nghiên cứu các chất ức chế đang ngày càng phát triển và ứng dụng thực tế của chúng cũng ngày càng rộng rãi hơn, song khi nói đến sự xúc tác, chủ yếu người ta vẫn quan tâm đến các chất xúc tác dương.

Người ta thường chia các hệ xúc tác thành hai loại là *xúc tác đồng thể* và *xúc tác dị thể*.

Trong các hệ xúc tác đồng thể chất xúc tác và các chất phản ứng ở cùng một pha (lỏng hay khí), phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng, nghĩa là trong không gian ba chiều.

Trong các hệ xúc tác dị thể chất xúc tác và các chất phản ứng ở các pha khác nhau. Thông thường chất xúc tác ở pha rắn, còn các chất phản ứng ở pha lỏng hay khí. Phản ứng chỉ xảy ra trong không gian hai chiều, trên bề mặt của chất xúc tác. Trong trường hợp này bề mặt của chất xúc tác và các hiện tượng bề mặt đóng vai trò quan trọng.

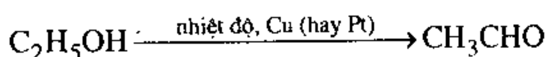
Đặc điểm chung của các quá trình xúc tác.

– Chất xúc tác không làm thay đổi nhưng đặc trưng nhiệt động học của hệ phản ứng. Như đã biết, nhiệt động học chỉ quan tâm đến trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, trong khi chất xúc tác lại còn lại nguyên vẹn sau quá trình phản ứng. Như vậy sự có mặt của chất xúc tác không ảnh hưởng gì đến các tính chất nhiệt động học của hệ. Cụ thể là :

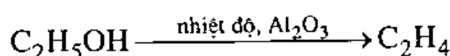
+ Nếu một phản ứng là không thể xảy ra về mặt nhiệt động học thì việc dùng chất xúc tác cũng không làm cho nó xảy ra được.

+ Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng đạt được nhanh hơn, nói cách khác, chất xúc tác làm tăng tốc độ cả của phản ứng thuận lẫn của phản ứng nghịch với mức độ như nhau, hằng số cân bằng của phản ứng không thay đổi.

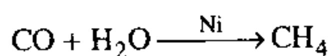
– Sự xúc tác có tính chọn lọc : một chất xúc tác chỉ xúc tác cho một phản ứng hay một loại phản ứng nhất định ; cùng một chất nền, nhưng dưới tác dụng của các chất xúc tác khác nhau sẽ thu được những sản phẩm khác nhau. Ví dụ :



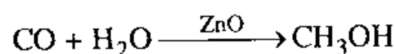
$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{nhiệt độ, Cu (hay Pt)}} CH_3CHO$$



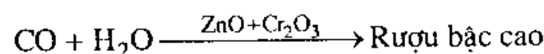
$$C_2H_5OH \xrightarrow{\text{nhiệt độ, } Al_2O_3} C_2H_4$$



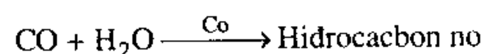
$$CO + H_2O \xrightarrow{Ni} CH_4$$



$$CO + H_2O \xrightarrow{ZnO} CH_3OH$$



$$CO + H_2O \xrightarrow{ZnO + Cr_2O_3} \text{Rượu bậc cao}$$



$$CO + H_2O \xrightarrow{Co} \text{Hiđrocacbon no}$$

b) Cơ chế của các quá trình xúc tác

Như đã trình bày ở trên, trong các quá trình xúc tác đồng thể phản ứng xảy ra trong không gian ba chiều, còn trong các quá trình xúc tác dị thể phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác. Do đó cơ chế tác dụng của chất xúc tác trong hai loại quá trình này cũng khác nhau.

b.1. Xúc tác đồng thể

– *Cơ chế* : Từ những đặc điểm chung của các quá trình xúc tác người ta cho rằng *vai trò của chất xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt động hoá của phản ứng hoá học.*

Trong phương trình Arrhenius (4.16) năng lượng hoạt động hoá nằm ở phần luỹ thừa, vì vậy một sự thay đổi tương đối

nhỏ của nó cũng kéo theo một sự thay đổi đáng kể của tốc độ phản ứng.

Ví dụ : phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ có năng lượng hoạt động hoá bằng 170,71 kJ/mol. Chúng ta thử xem tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào khi năng lượng hoạt động hoá giảm bớt 41,84 kJ/mol (10 kcal/mol).

Giải. Gọi k_1 là hằng số tốc độ của phản ứng khi không có xúc tác, k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng khi có xúc tác, chúng ta có :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-E_2/RT}}{Ae^{-E_1/RT}} = e^{[-E_2-(-E_1)]/RT} = e^{(E_1-E_2)/RT}$$

Nếu T = 300K

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{41840/8,314.300} = 10^{7,28} = 1,9.10^7.$$

Rõ ràng là sự giảm năng lượng hoạt động hoá làm tăng mạnh tốc độ phản ứng.

Trong các quá trình xúc tác đồng thể sự giảm năng lượng hoạt động hoá được thực hiện bằng cách *chất xúc tác tham gia vào các phản ứng trung gian với các chất phản ứng,* các phản ứng trung gian này đều có năng lượng hoạt động hoá bé hơn năng lượng hoạt động hoá của phản ứng trực tiếp của các chất phản ứng. Ví dụ, đối với phản ứng

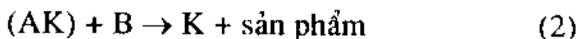


$$A + B \xrightarrow{K} \text{sản phẩm}$$

ở đây K là chất xúc tác. Phản ứng có thể xảy ra theo sơ đồ sau :



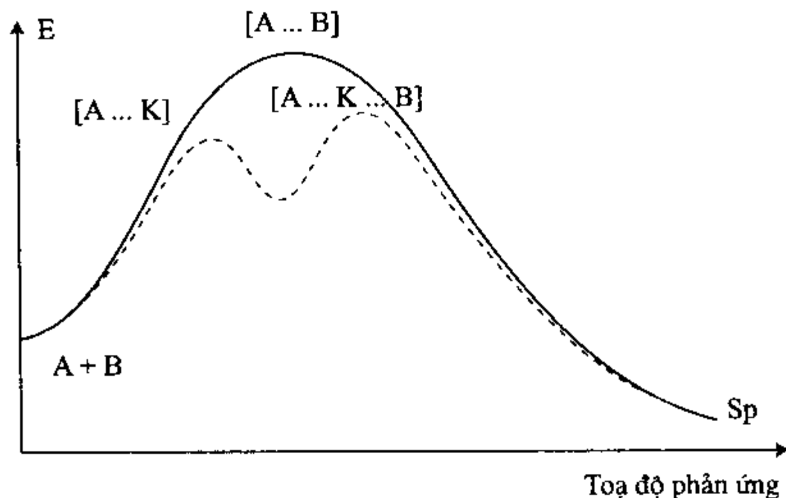
$$A + K \rightarrow (AK) \qquad (1)$$



$$(AK) + B \rightarrow K + \text{sản phẩm} \qquad (2)$$

Sản phẩm trung gian (AK) được tạo thành trong phản ứng (1) và bị tiêu thụ trong phản ứng (2). Cả hai phản ứng này đều có năng lượng hoạt động hoá thấp hơn so với phản ứng trực tiếp

giữa A và B. Đồ thị phản ứng trong các trường hợp có và không có xúc tác được trình bày trên hình 4.5

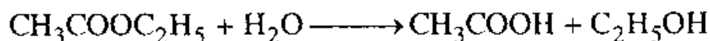


Hình 4.5. Đồ thị phản ứng trong các trường hợp có và không có chất xúc tác.

Có thể nói việc dùng chất xúc tác đã thay thế một phản ứng với hàng rào năng lượng cao bằng một phản ứng nhiều giai đoạn với hàng rào năng lượng thấp hơn.

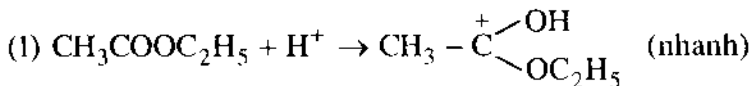
– Một số ví dụ về xúc tác đồng thể :

Ví dụ 1. Xúc tác axit – bazơ : Sự thuỷ phân etyl axetat

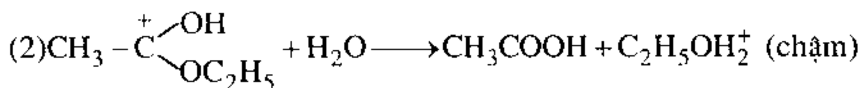


$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Phản ứng này được xúc tác bởi các ion H^+. Cơ chế của phản ứng như sau :



$$(1)\ CH_3COOC_2H_5 + H^+ \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix} \quad \text{(nhanh)}$$



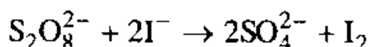
$$(2)\ CH_3-\overset{+}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix} + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH_2^+ \quad \text{(chậm)}$$



$$(3)\ C_2H_5OH_2^+ \rightarrow C_2H_5OH + H^+ \qquad \text{(rất nhanh)}$$

Phương trình tốc độ phản ứng $v = k[CH_3COOC_2H_5][H^+]$ chứng tỏ rằng chất xúc tác (H^+) đã tham gia vào phản ứng trung gian.

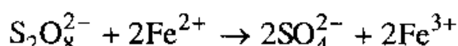
Ví dụ 2. Xúc tác oxi hoá – khử. Sự oxi hoá I^- bằng $S_2O_8^{2-}$.



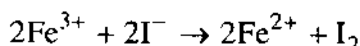
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$$

Phản ứng này được xúc tác bởi các ion Fe^{+2} hoặc Fe^{3+}. Người ta cho rằng phản ứng không có chất xúc tác có năng lượng hoạt động hoá lớn là do các chất phản ứng đều là những ion tích điện âm. Khi dùng các ion sắt làm chất xúc tác, các ion này sẽ tham gia vào các phản ứng trung gian trong đó chỉ xảy ra các va chạm giữa các ion tích điện trái dấu và do đó có năng lượng hoạt động hoá bé hơn.

Nếu chất xúc tác là Fe^{2+} phản ứng xảy ra theo trật tự sau :

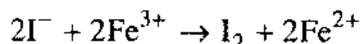


$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$$



$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

Nếu Fe^{3+} là chất xúc tác, trật tự của các phản ứng sẽ ngược lại :



$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$$



$$2Fe^{2} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Việc chọn chất xúc tác cho các phản ứng oxi hoá – khử dựa theo nguyên tắc sau : Nếu phản ứng được thực hiện giữa hai cặp oxi hoá – khử có thế khử tương ứng là E_1 và E_2 (giả sử $E_1 > E_2$) thì chất xúc tác phải là dạng oxi hoá hay dạng khử của một cặp mà thế khử của nó thoả mãn điều kiện $E_1 > E_{xt} > E_2$. Vấn đề thế khử của cặp oxi hoá – khử sẽ được xét trong chương VI.

Ví dụ 3. Xúc tác enzim.

Tất cả các phản ứng hoá học xảy ra trong cơ thể sinh vật đều được xúc tác bởi các enzim. Enzim là các protein phân tử lượng cao. Trong phân tử của mỗi enzim ngoài phần protit còn có những *trung tâm hoạt động* đặc biệt. Chính cấu tạo của những trung tâm hoạt động này quyết định tính chọn lọc cao của xúc tác

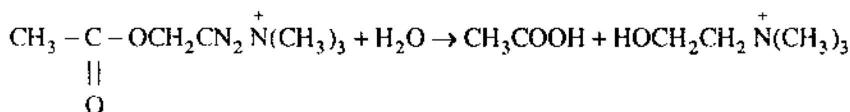
enzim : mỗi enzim chỉ xúc tác cho mỗi loại phản ứng duy nhất, thậm chí cho phản ứng của một đồng phân quang học duy nhất.

Ví dụ : Enzim ureaza xúc tác cho phản ứng thuỷ phân ure :



$$OC(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

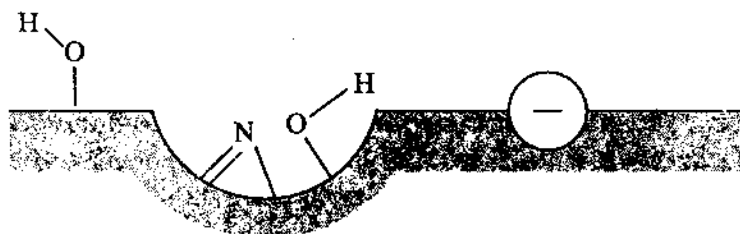
Enzim axetylcholinesteraza xúc tác cho phản ứng thuỷ phân axetylcholin :



$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_2CN_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$$

(ion axetylcholin) (ion cholin)

Axetylcholinesteraza có khối lượng phân tử khoảng $3.\ 10^6$. Mỗi phân tử của nó chứa khoảng 100 trung tâm hoạt động. Ở mỗi trung tâm hoạt động có một nhóm hiđroxyl, một nhóm imidazol, một nhóm phenol và một trung tâm tích điện âm (hình 4.6). Các nhóm này có khoảng cách hoàn toàn xác định.

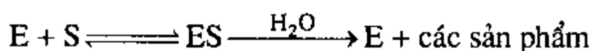


Hình 4.6. Cấu tạo của một trung tâm hoạt động của enzim axetylcholinesteraza

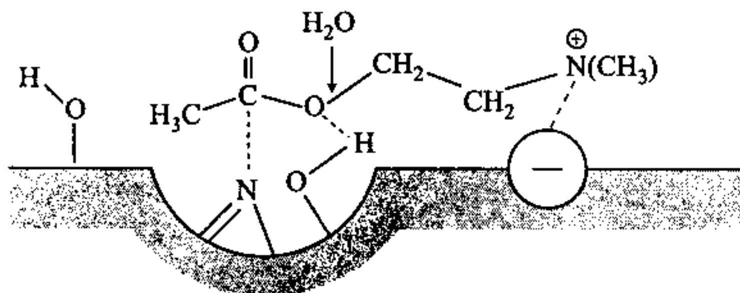
Khi một ion axetylcholin tiến lại gần một trung tâm hoạt động này, nhờ sự sắp xếp tương ứng của các nhóm chức của chúng mà giữa hai phần tử này sẽ tạo thành những liên kết hoàn toàn xác định. Bằng cách đó giữa enzim và chất nền (axetylcholin) tạo thành các phức hoạt động (xem sơ đồ hình 4.7)

Giai đoạn tiếp theo là sự tấn công của phân tử nước vào liên kết $O-CH_2$ của phức hoạt động để hoàn thành phản ứng.

Nếu kí hiệu phân tử enzim là E, phân tử axetylcholin (chất nền) là S, có thể biểu diễn phản ứng bằng sơ đồ sau :



$$E + S \rightleftharpoons ES \xrightarrow{H_2O} E + \text{các sản phẩm}$$



Hình 4.7. Sơ đồ của quá trình tạo thành phức hoạt động enzim – chất nền trong phản ứng xúc tác của axetylcholinesteraza.

Ngoài tính đặc hiệu (chọn lọc) cao, các quá trình xúc tác enzim còn có những đặc điểm quý khác là chúng xảy ra ở nhiệt độ và áp suất thường với hiệu suất phản ứng rất cao. Cần nhấn mạnh rằng các quá trình công nghệ sản xuất các sản phẩm tương ứng thường phải tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao. Như vậy, nếu dùng các quá trình xúc tác enzim trong sản xuất thì hiệu quả kinh tế sẽ rất lớn. Điều này giải thích sự xuất hiện và phát triển rất mạnh của ngành *công nghệ sinh học* ở nhiều nước trong thời gian gần đây.

b2. Xúc tác dị thể

Như đã nhận xét ở trên, trong các quá trình xúc tác dị thể phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác. Người ta cho rằng trong các quá trình này *hiện tượng hấp phụ* đóng vai trò quan trọng.

Hấp thụ là hiện tượng các phân tử chất khí, lỏng hay chất tan bị hút và giữ trên bề mặt của các chất rắn.

Người ta phân biệt hấp thụ vật lí và hấp thụ hoá học.

Hấp thụ vật lí. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

Hấp phụ vật lí, hay nói gọn hơn là hấp phụ, là tính chất vốn có của mọi vật rắn do các nguyên tử trên bề mặt chưa bão hoà

về lực hút. Lực tương tác được sử dụng là *lực giữa các phân tử* nên rất yếu, cỡ kJ/mol. Vì lực tương tác yếu nên :

– Ở nhiệt độ càng thấp sự hấp phụ càng tốt. Do đó hấp phụ vật lí thể hiện chủ yếu ở nhiệt độ thấp.

– Cấu tạo electron của các phân tử bị hấp phụ hoặc không bị thay đổi hoặc chỉ bị thay đổi rất ít, do đó khả năng phản ứng của chúng thay đổi không đáng kể.

Như vậy tác dụng chủ yếu của hấp phụ vật lí là làm tăng nồng độ của các chất phản ứng trên bề mặt của chất xúc tác.

Trong những trường hợp đơn giản động học của sự hấp phụ được mô tả bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir (Irving Langmuir (1881 – 1957), nhà Vật lí và cũng là nhà Hoá học Mỹ, giải thưởng Nobel về Hoá học năm 1932).

Giả sử một chất rắn tiếp xúc với một chất khí ở áp suất P, nhiệt độ T ; bề mặt tiếp xúc là đồng nhất. Langmuir cho rằng khối lượng khí bị hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt (m) sẽ tiến tới một giá trị giới hạn m_o khi áp suất của khí tiến đến vô cùng. Trong trường hợp đó chất rắn sẽ được bao phủ bởi một *lớp đơn phân tử* của các phân tử khí.

Gọi σ là phần bề mặt bị phủ bởi các phân tử khí ở áp suất P và nhiệt độ T, nếu T = const (hấp phụ đẳng nhiệt), từ giả thiết trên ta có :

$$\sigma = \frac{m}{m_o}$$

Mặt khác, khi cân bằng hấp phụ được thiết lập, tốc độ hấp phụ v_a bằng tốc độ giải hấp (số phân tử rời bề mặt trong một đơn vị thời gian) v_d.

Tốc độ hấp phụ tỉ lệ với bề mặt tự do (1 – σ) của chất rắn và áp suất của chất khí :

$$v_a = k_a(1 - \sigma)P$$

với k_a : hằng số tốc độ của quá trình hấp phụ.

Tốc độ giải hấp tỉ lệ với phần bề mặt đã bị che phủ :

$$v_d = k_d\sigma$$

với k_d : hằng số tốc độ của quá trình giải hấp.

Lúc cân bằng : $v_a = v_d$.

$$k_a(1 - \sigma)P = k_d\sigma$$

hay

$$k_a/k_d = \sigma/(1 - \sigma)P$$

Đặt $k_a/k_d = a$ (a phụ thuộc vào T), chúng ta thu được :

$$\sigma = \frac{aP}{1 + aP} \quad (4.25)$$

Đây là *phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir*.

Có thể mở rộng mẫu Langmuir cho trường hợp hỗn hợp khí : nếu σ_i là phần bề mặt bị phủ bởi khí i ở áp suất riêng phần P_i thì :

$$\sigma_i = \frac{a_i P_i}{1 + \sum_i a_i P_i} \quad (4.26)$$

Tổng Σ được mở rộng cho tất cả các khí bị hấp phụ trong hệ.

$$a_i = k_{ai}/k_{di}$$

Mẫu lớp đơn phân tử của Langmuir giả thiết rằng bề mặt của chất rắn là phẳng. Trong thực tế, điều đó hầu như không xảy ra. Bề mặt của các vật rắn dù nhẵn bóng đến mấy cũng luôn có những khe, những "hang", "hốc"... cho nên những nghiên cứu thực nghiệm thường đưa đến những kết quả khác với mẫu Langmuir. Tuy nhiên mẫu Langmuir vẫn có vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu hiện tượng hấp phụ vì nó cho những kết quả chấp nhận được, đặc biệt trong việc xác định bề mặt riêng của các chất xúc tác.

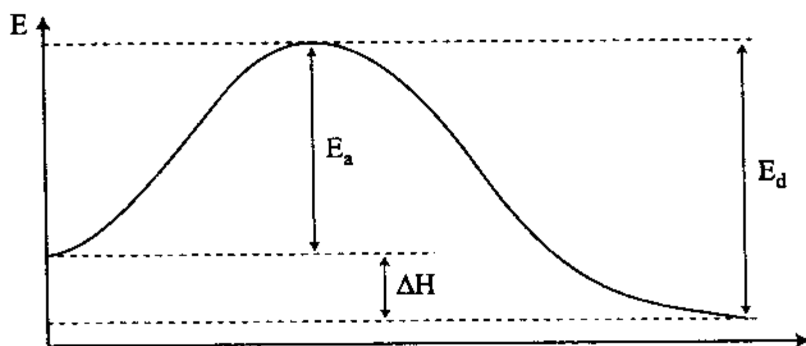
Hấp phụ hoá học.

Như đã trình bày ở phần trên, vai trò chủ yếu của hấp phụ vật lí chỉ là làm tăng nồng độ của các chất phản ứng trên bề mặt chất

xúc tác. Nếu chỉ dựa trên yếu tố này người ta không thể giải thích được nhiều vấn đề lí thuyết và thực nghiệm như hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ cao, tính chọn lọc của sự xúc tác v.v... Vì vậy người ta cho rằng vai trò quan trọng trong xúc tác thuộc về *hấp phụ hoá học*.

Trong hấp phụ hoá học mẫu lớp đơn phân tử của Langmuir vẫn giữ nguyên giá trị. Điểm khác nhau cơ bản giữa hai loại hấp phụ là trong hấp phụ hoá học các phân tử khí bị hấp phụ liên kết chặt chẽ với chất xúc tác, năng lượng liên kết cỡ 80 – 400kJ/mol, tương ứng với năng lượng của các liên kết hoá học thông thường. Nói cách khác, có thể xem quá trình hấp phụ hoá học là phản ứng hoá học giữa chất khí bị hấp phụ và chất xúc tác.

Theo quan điểm đó quá trình hấp phụ hoá học được biểu diễn bằng đồ thị phản ứng sau :



Gọi E_a là năng lượng hoạt động hoá của quá trình hấp phụ,

E_d là năng lượng hoạt động hoá của quá trình giải hấp, chúng ta có :

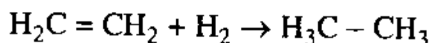
$$k_a = Ae^{-E(a)/RT},\ k_d = Ae^{-E(d)/RT}$$

và hệ số hấp phụ :

$$a = k_a/k_d = e^{(E(d)-E(a))/RT} = e^{-\Delta H/RT}$$

với ΔH là biến thiên entanpi của quá trình hấp phụ.

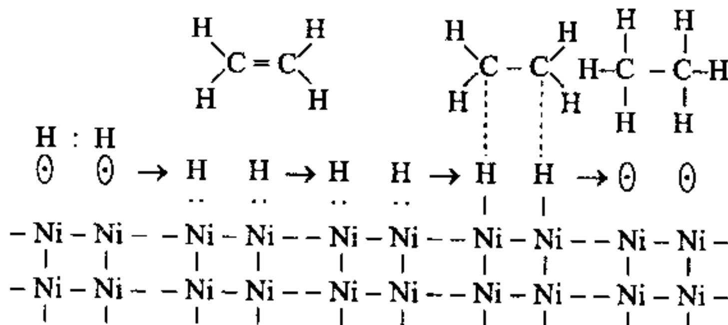
Để cho sự hấp phụ hoá học có thể xảy ra, giữa các chất xúc tác và chất phản ứng phải có những quan hệ nhất định. Chúng ta minh hoạ điều này qua ví dụ phản ứng hiđro hoá etylen :



$$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$$

Phản ứng này được xúc tác bởi niken bột.

Có thể xem mỗi tinh thể niken là một phân tử khổng lồ. Các nguyên tử niken nằm trên bề mặt tinh thể có những orbitan hoá trị chưa bão hoà và thích hợp cho việc tạo thành liên kết với các nguyên tử khác (hình 4.8)



Hình 4.8. Cơ chế của quá trình hiđro hoá etilen dưới tác dụng xúc tác của niken.

Khi một phân tử hiđro tiến lại gần bề mặt của tinh thể niken, hai orbitan "tự do" của hai nguyên tử niken cạnh nhau có thể được dùng để tạo liên kết với hai nguyên tử hiđro. Kết quả là liên kết H–H bị phá vỡ và tạo thành hai liên kết yếu Ni–H. Điều kiện cần ở đây là : năng lượng của một liên kết Ni–H ít nhất phải bằng một nửa năng lượng của liên kết H–H để cho năng lượng giải phóng ra khi tạo thành hai liên kết này đủ bù lại năng lượng phải tiêu thụ để phá vỡ liên kết H–H.

Tiếp theo, khi một phân tử etilen tiến lại gần hai liên kết Ni–H này nó sẽ "chiếm lấy" hai nguyên tử H và giải phóng trở lại hai

nguyên tử Ni với các orbitan tự do (hình 4.8). Điều kiện ở đây là liên kết Ni–H không được quá bền để cho năng lượng được giải phóng khi tạo thành hai liên kết C–H đủ để bù lại năng lượng phải tiêu thụ để phá vỡ hai liên kết Ni–H và liên kết π của etilen.

Sơ đồ đã trình bày cho thấy rằng, để có thể đóng vai trò chất xúc tác cho phản ứng, các nguyên tử niken phải có những orbitan chứa electron không cặp đôi và khoảng cách giữa các nguyên tử Ni trong tinh thể phải gần bằng khoảng cách giữa các nguyên tử hiđro trong phân tử H_2. Chính điều này giải thích tính chọn lọc của sự xúc tác.

Như vậy, nhờ sự hấp phụ hoá học mà : 1) Nồng độ của các chất phản ứng trên bề mặt của chất xúc tác tăng lên và 2) Các phân tử bị hoạt hoá. Kết quả tổng hợp của tác động của hai yếu tố này làm tăng tốc độ của phản ứng.

Cơ chế tổng quát của quá trình xúc tác dị thể.

Từ những điều đã trình bày ở trên có thể nói rằng, trong trường hợp tổng quát, một phản ứng xúc tác dị thể có thể bao gồm 5 giai đoạn :

1 – Sự khuếch tán các chất phản ứng đến bề mặt của chất xúc tác ;

2 – Sự hấp phụ hoá học của một hay nhiều chất phản ứng ;

3 – Phản ứng trên bề mặt của chất xúc tác ;

4 – Sự giải hấp các sản phẩm vừa được tạo thành ;

5 – Sự khuếch tán của các sản phẩm này khỏi bề mặt chất xúc tác.

Trong số 5 giai đoạn này, hai giai đoạn 1 và 5 thuộc về sự khuếch tán thuần tuý. Chúng xảy ra rất nhanh. Do đó tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào tốc độ tương đối của 3 giai đoạn còn lại. Trong đa số trường hợp giai đoạn 3 là giai đoạn chậm nhất, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Nhìn chung, trong số 5 giai đoạn của quá trình xúc tác dị thể thì 4 giai đoạn liên quan đến sự hấp phụ. Nói cách khác, sự hấp phụ đóng vai trò quan trọng hàng đầu trong xúc tác dị thể. Mặt khác, sự hấp phụ lại phụ thuộc vào diện tích bề mặt của chất xúc tác : diện tích bề mặt càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao. Do đó, để tăng hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác rắn người ta thường chế tạo chúng dưới dạng xốp, có độ phân tán cao.

Độ xốp của một chất xúc tác được đặc trưng bằng *bề mặt riêng* của nó. Bề mặt riêng là diện tích bề mặt tính cho một đơn vị khối lượng chất xúc tác, thường được biểu diễn bằng m^2/g. Chất càng xốp thì bề mặt riêng càng lớn. Chẳng hạn, than hoạt tính có bề mặt riêng bằng 239 m^2/g.

Các "chất xúc tác" dùng trong công nghiệp thường có thành phần phức tạp. Ngoài *chất xúc tác* là chất gây nên hoạt tính xúc tác còn có *chất mang*, là một chất trơ, được dùng làm cái khung (hay cái nền) để phân bố chất xúc tác ; *chất tăng hoạt* (promoter), là chất làm tăng hoạt tính của chất xúc tác.

Sự có mặt của một số chất "lạ" trong hỗn hợp phản ứng có thể gây ra hiện tượng *đầu độc xúc tác*. Đó là vì các chất lạ này hấp phụ cạnh tranh với các chất phản ứng, bao vây các trung tâm hoạt động, do đó làm giảm hay làm mất hoạt tính của chất xúc tác. Các chất này được gọi là *chất độc xúc tác*. Ví dụ CO là chất độc xúc tác trong quá trình tổng hợp amoniac.

4.1.3. Nguyên tắc thiết lập cơ chế của phản ứng hoá học

Mục tiêu của việc nghiên cứu tốc độ của các phản ứng hoá học là để thiết lập cơ chế của chúng, vì việc hiểu biết cơ chế phản ứng cho phép điều khiển phản ứng.

Để thiết lập cơ chế của một phản ứng hoá học người ta thực hiện các bước sau :

a – Tập hợp các dữ kiện thực nghiệm, gồm :

– Xác định các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng ;

– Xác định các phần tử trung gian xuất hiện trong quá trình phản ứng nếu có (nhận thấy được bằng thực nghiệm hay giả thiết) ;

– Xác định bậc phản ứng (kể cả bậc phản ứng lúc khởi đầu).

b – Viết tất cả các phản ứng có thể xảy ra.

c – Sử dụng các tiêu chuẩn nhiệt động học và động hoá học để thiết lập một cơ chế đơn giản và hợp lí nhất.

d – Kiểm tra cơ chế đã thiết lập bằng con đường xử lí toán học xem nó có phù hợp với bậc phản ứng xác định được bằng thực nghiệm không. Nếu phù hợp thì cơ chế được xem là đúng và được chấp nhận.

Chúng ta hãy xét một ví dụ minh hoạ : Phản ứng tổng hợp HBr từ H_2 và Br_2.

a – Các dữ kiện thực nghiệm thu được :

– Chất phản ứng : H_2, Br_2 ; sản phẩm ; HBr.

– Các phần tử trung gian : các gốc H, Br.

– Bậc phản ứng :

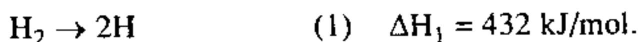
Lúc khởi đầu $v = k[H_2]\,[Br_2]^{1/2}$, bậc 3/2.

Trong quá trình phản ứng

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad \text{(Theo Bodenstein)}$$

bậc không xác định.

b – Các phản ứng có thể xảy ra :



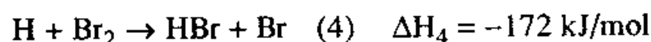
$H_2 \rightarrow 2H$ (1) $\Delta H_1 = 432$ kJ/mol.



$Br_2 \rightarrow 2Br$ (2) $\Delta H_2 = 190$ kJ/mol



$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ (3) $\Delta H_3 = 70$ kJ/mol



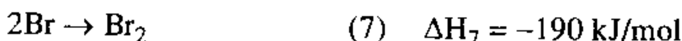
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (4) $\Delta H_4 = -172$ kJ/mol



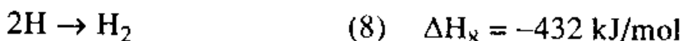
$Br + HBr \rightarrow Br_2 + H$ (5) $\Delta H_5 = 172$ kJ/mol



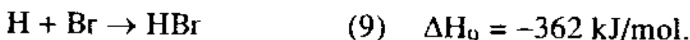
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ (6) $\Delta H_6 = -70$ kJ/mol



$2Br \rightarrow Br_2$ (7) $\Delta H_7 = -190$ kJ/mol



$2H \rightarrow H_2$ (8) $\Delta H_8 = -432$ kJ/mol



$H + Br \rightarrow HBr$ (9) $\Delta H_9 = -362$ kJ/mol.

Người ta cho rằng đây là một *phản ứng dây chuyền*. Ở *giai đoạn khơi mào* có thể xảy ra các phản ứng (1) và (2). Các phản ứng (3) – (6) thuộc *giai đoạn phát triển mạch*, còn các phản ứng (7) – (9) thuộc *giai đoạn ngắt mạch*.

c – Theo quan điểm nhiệt động học :

– Ở giai đoạn khơi mào phản ứng (2) dễ xảy ra hơn vì đòi hỏi năng lượng ít hơn.

– Ở giai đoạn phát triển mạch các phản ứng (4) và (6) dễ dàng xảy ra vì chúng phát nhiệt. Thêm vào đó, để cho phản ứng (4) xảy ra thì phải có H sinh ra từ phản ứng (3). Như vậy ở giai đoạn này có thể xảy ra các phản ứng (3), (4) và (6).

– Ở giai đoạn ngắt mạch, trong 3 phản ứng (7), (8) và (9) thì phản ứng (7) đóng vai trò quan trọng nhất vì các gốc Br kém hoạt động hơn các gốc H và do đó nồng độ của chúng trong hệ phản ứng lớn hơn.

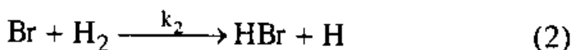
Như vậy cơ chế của phản ứng có thể như sau :

Khơi mào :

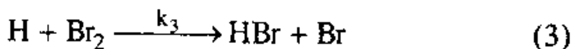


$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br \quad (1)$$

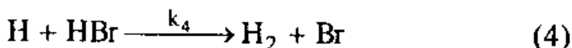
Phát triển mạch :



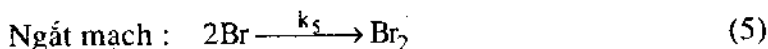
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \quad (2)$$



$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \quad (3)$$



$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \quad (4)$$



Ngắt mạch : $2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$ (5)

d – Kiểm tra lại bằng xử lí toán học.

Trong động hoá học có hai phương pháp (hay ghép gần đúng) xử lí toán học là :

– Phương pháp giai đoạn chậm nhất.

– Phương pháp trạng thái gần tĩnh. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc sau : Các sản phẩm trung gian của phản ứng (còn gọi là trung tâm hoạt động) được tạo thành trong một giai đoạn này sẽ bị tiêu thụ trong một giai đoạn khác, do đó trong *toàn bộ quá trình phản ứng biến thiên nồng độ của các sản phẩm trung gian (sptg) phải bằng không.*

$$\frac{d[sp\,tg]}{dt} = 0$$

Áp dụng cho phản ứng đang xét : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

$$v = \frac{-d[H_2]}{dt} = \frac{-d[Br_2]}{dt} = \frac{d[HBr]}{2dt}$$

Lấy : $v = \frac{-d[H_2]}{dt}$

Theo cơ chế giả thiết :

$$\frac{-d[H_2]}{dt} = k_2[H_2][Br] - k_4[HBr][H]$$

Ở đây Br và H là các sản phẩm trung gian. Theo phép gần đúng trạng thái gần tĩnh :

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + \\ + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]_2 = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0$$

Nếu cộng hai phương trình này sẽ được :

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0$$

Từ đây thu được :

$$[Br] = (k_1/k_5)^{1/2}.([Br_2])^{1/2}$$

Từ d[H]/dt = 0, chúng ta rút ra :

$$[H] = \frac{k_2[H_2][Br]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Thay giá trị của [Br] tìm được ở trên vào biểu thức của [H], chúng ta có :

$$[H] = k_2(k_1 / k_5)^{1/2}.\frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Thay giá trị tìm được của [H] và [Br] vào phương trình tốc độ phản ứng v, chúng ta thu được :

$$v = k_3k_2(k_1 / k_5)^{1/2}.\frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Cuối cùng, nếu chia tử số và mẫu số của biểu thức cho $k_3[Br_2]$ sẽ được :

$$v = \frac{k_2(k_1 / k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + (k_4 / k_3).\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Hay
$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'.\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Phương trình thu được phù hợp với phương trình thực nghiệm của Bodenstein, do đó cơ chế giả thiết được xem là phù hợp.

4.2. CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Các phương trình động học mô tả mối quan hệ định lượng giữa nồng độ của các chất phản ứng và thời gian trong các phản ứng bậc khác nhau. Ngược lại, việc hiểu biết vấn đề này sẽ cho một công cụ hiệu nghiệm để xác định thực nghiệm bậc phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng, thời gian nửa phản ứng v.v... là những hằng số động học quan trọng của các phản ứng hoá học.

4.2.1. Các phản ứng bậc không

Phản ứng bậc không là phản ứng mà tốc độ của nó không phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng, tức là tốc độ phản ứng là một hằng số, không phụ thuộc vào thời gian.

Phương trình động học vi phân của phản ứng bậc không có dạng :

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k$$

Hay $$d[A] = -kdt$$

Lấy tích phân phương trình này từ thời điểm $t_1 = 0$ tương ứng với nồng độ ban đầu $[A]_o$ đến thời điểm t, chúng ta có :

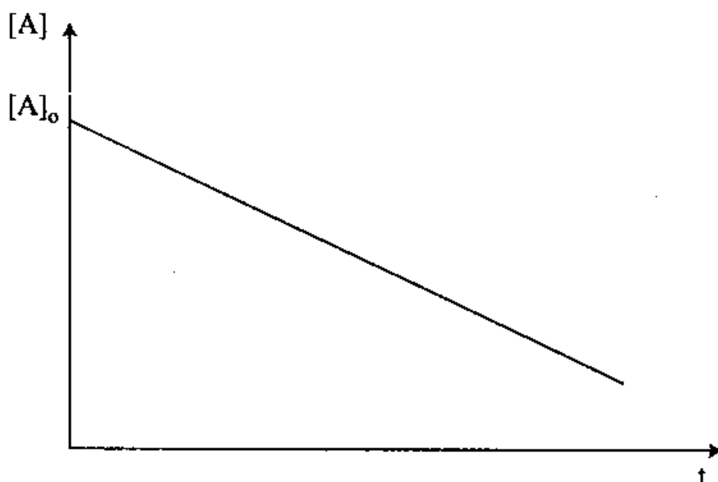
$$[A] - [A]_o = -kt$$

hay $$[A] = [A]_o - kt \qquad (4.27)$$

Từ biểu thức này chúng ta thấy nồng độ của chất phản ứng giảm một cách tỉ lệ thuận với thời gian. Đồ thị [A] = f(t) là một đường thẳng với hệ số góc âm :

$$tg\theta = -k \qquad (4.28)$$

Như vậy, khi muốn biết một phản ứng có phải là bậc không hay không người ta xác định nồng độ của chất phản ứng ở một số thời điểm khác nhau rồi vẽ đồ thị [A] = f(t). Nếu đồ thị thu được là một đường thẳng đi xuống thì giả thiết là đúng.



4.2.2. Các phản ứng bậc một

Phương trình phản ứng bậc một có dạng :



$$A \rightarrow \text{Sản phẩm}$$

Phương trình động học vi phân của phản ứng được biểu diễn bằng :

$$v = -d[A]/dt = k[A]$$

hay $$-d[A]/[A] = kdt$$

Lấy tích phân phương trình này sẽ thu được :

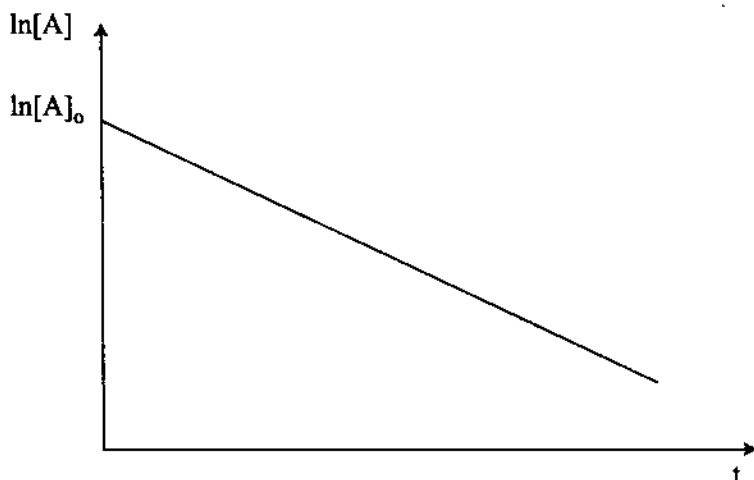
$$-\ln\frac{[A]}{[A]_o} = kt$$

Ở đây $[A]_o$ là nồng độ ban đầu của A, [A] là nồng độ của nó ở thời điểm t. Phương trình thường được viết lại dưới dạng :

$$-\ln[A] + \ln[A]_o = kt$$

hay $$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \qquad (4.29)$$

Đồ thị ln[A] = f(t) là một đường thẳng mà hệ số góc sẽ cho biết giá trị của hằng số tốc độ phản ứng k.

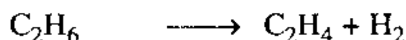


Vì nồng độ của chất phản ứng tỉ lệ với áp suất của nó (nếu chất phản ứng ở thế khí) cũng như tỉ lệ với số nguyên tử hay phân tử của nó trong hệ phản ứng, cho nên phương trình động học tích phân của phản ứng bậc một cũng còn được biểu diễn dưới các dạng :

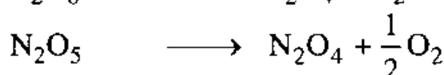
$$\ln P_o/P = kt \qquad (4.30)$$

$$\ln N_o/N = kt \qquad (4.31)$$

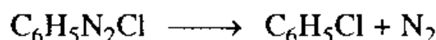
Phản ứng bậc một thường là phản ứng phân huỷ của các chất. Ví dụ :



$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

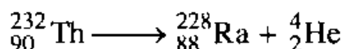


$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

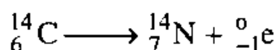


$$C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

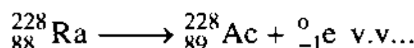
Các phản ứng phân huỷ phóng xạ cũng được xem là các phản ứng bậc một. Ví dụ :



$$^{232}_{90}Th \longrightarrow {}^{228}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$$



$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{o}_{-1}e$$



$$^{228}_{88}Ra \longrightarrow {}^{228}_{89}Ac + {}^{o}_{-1}e \text{ v.v...}$$

Khi nghiên cứu các phản ứng bậc một người ta thường chú ý đến một đại lượng là *thời gian nửa phản ứng* (còn gọi là *chu kì bán huỷ* đối với các phản ứng phân huỷ phóng xạ), kí hiệu $t_{1/2}$, là thời gian mà một nửa lượng ban đầu của chất phản ứng đã bị tiêu thụ.

Từ phương trình (4.29) ở $t_{1/2}$ $[A] = \frac{1}{2}[A_o]$, chúng ta có :

$$\ln\frac{[A]_o}{\frac{1}{2}[A_o]} = kt_{1/2} = \ln 2$$

hay $$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \qquad (4.32)$$

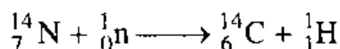
Điều đó có nghĩa là thời gian nửa phản ứng của phản ứng bậc một là một hằng số đặc trưng cho phản ứng đó (ở một nhiệt độ xác định).

Chu kì bán huỷ là một hằng số vật lí quan trọng của các chất phóng xạ. Nó có thể dao động trong một khoảng rộng từ hàng triệu năm đến mấy phần trăm giây. Ví dụ :

^{14}C (phóng xạ beta)	$t_{1/2}$	$= 5,7.10^3$ năm,
^{40}K (phóng xạ alpha)		$= 1,3.10^9$ năm,
^{226}Ra (phóng xạ alpha)		$= 1,6.10^3$ năm,
^{235}U (phóng xạ alpha)		$= 7,1.10^8$ năm,
^{132}I (phóng xạ beta)		= 2,3 giờ,
^{28}Al (phóng xạ beta)		= 2,3 phút,
^{8}He (phóng xạ beta)		= 1,2 giây v.v...

Một ứng dụng thực tế quan trọng của đại lượng chu kì bán huỷ là xác định niên đại của các vật cổ và tuổi của các khoáng vật. Công việc này ngày nay chủ yếu dựa trên phương pháp đo cường độ phóng xạ của ^{14}C. Nguyên tắc của phương pháp như sau :

Ở các lớp trên của khí quyển Trái đất, dưới tác dụng của các tia vũ trụ, xảy ra phản ứng :

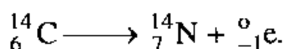


$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

^{14}C là nguyên tố phóng xạ beta, được tạo thành với tốc độ ổn định. Người ta đã xác định được rằng tỉ lệ $^{14}C/^{12}C = 1/10^{12}$ và ổn định ở mọi thời kì trên khắp bề mặt Trái đất.

^{14}C được tạo thành ở phản ứng trên được oxi hoá thành CO_2 bởi oxi của khí quyển ; thực vật hấp thụ CO_2 này thông qua phản ứng quang hợp và cuối cùng động vật (kể cả người) ăn thực vật, và do đó tỉ lệ $^{14}C/^{12}C$ trong khí quyển cũng như trong cơ thể động vật và thực vật khi còn sống là hoàn toàn như nhau và ổn định.

Khi sinh vật chết, quá trình đồng hoá các hợp chất chứa cacbon bị ngưng lại, trong khi ^{14}C vẫn tiếp tục phân huỷ theo phản ứng



$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e.$$

Vì vậy hàm lượng cacbon phóng xạ giảm dần, và do đó bằng cách so sánh hàm lượng ^{14}C trong mẫu vật nghiên cứu với hàm lượng của nó trong vật sống người ta có thể xác định được thời điểm sinh vật chết. Từ thời điểm này người ta tính được niên đại của các vật cổ hay tuổi của các khoáng vật có liên quan. Độ chính xác của phép xác định là ± 200 năm.

Ví dụ : Một xác ướp cổ Ai cập có độ phóng xạ là 0,25 phân rã trong một phút tính cho 100mg C. Xác định niên đại của xác ướp này biết rằng ở các vật sống độ phóng xạ là 15,3 nguyên tử phân rã trong 1 phút tính cho 1g C.

Giải :

Trước hết chúng ta xác định độ phóng xạ của xác ướp tính cho 1g cacbon :

Độ phóng xạ của xác ướp = $\dfrac{0,25.1000mg}{100mg}$ = 2,5 nguyên tử phân rã/1 phút.1g C.

Vì cường độ phóng xạ tỉ lệ với hàm lượng ^{14}C tại mỗi thời điểm tương ứng nên :

$$\ln\frac{[^{14}C]_o}{[^{14}C]_t} = \ln\frac{\text{độ phóng xạ ở vật sống}}{\text{độ phóng xạ ở xác ướp}} = kt$$

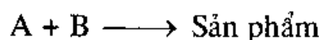
hay $$\ln\frac{15,3}{2,5} = kt = \frac{0,693}{t_{1/2}(^{14}C)}t = \frac{0,693}{5700}t$$

do đó $$t = \frac{5700}{0,693}.2,303\lg\frac{15,3}{2,5} = 14899,5 \text{ năm.}$$

Như vậy người có xác được ướp này đã chết ở thế kỉ thứ 130 trước Công nguyên.

4.2.3. Các phản ứng bậc hai

Dạng tổng quát của phản ứng bậc hai là :



Phương trình động học vi phân có dạng :

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A][B]$$

a) Trong trường hợp đơn giản nhất khi nồng độ ban đầu của A và B bằng nhau, theo phương trình phản ứng, khi một phân tử A tham gia phản ứng thì một phân tử B cũng bị tiêu thụ, do đó ở mọi thời điểm nồng độ của A và B đều bằng nhau. Vì vậy có thể viết :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

hay $$\frac{-d[A]}{[A]^2} = kdt$$

lấy tích phân phương trình này sẽ được :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt \qquad (4.33)$$

Đồ thị biểu diễn $1/[A] = f(t)$ là một đường thẳng với $tg\theta = k$. Khi $t = t_{1/2}$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} - \frac{1}{[A]_o} = \frac{1}{[A]_o} \qquad (4.34)$$

Như vậy khác với phản ứng bậc một, thời gian nửa phản ứng của phản ứng bậc hai phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

b) Khi nồng độ ban đầu của A và B khác nhau $[A]_o \neq [B]_o$. Đặt $[A]_o = a$, $[B]_o = b$, lượng A và B đã tham gia phản ứng cho đến thời điểm t là x. Trong trường hợp đó x cũng chính là nồng độ của sản phẩm phản ứng được tạo thành. Phương trình động học vi phân có dạng :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

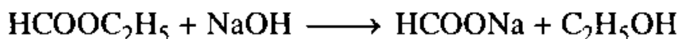
hay

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = kdt$$

lấy tích phân phương trình này sẽ được :

$$kt = \frac{1}{b - a} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} \qquad (4.35)$$

Ví dụ : Người ta nghiên cứu phản ứng xà phòng hoá etyl fomiat bằng NaOH ở 25^oC :



$$HCOOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow HCOONa + C_2H_5OH$$

Nồng độ ban đầu của NaOH và của este đều bằng 0,01M. Lượng etanol được tạo thành theo thời gian được biểu diễn trong bảng sau :

Thời gian (s) :	0	180	240	300	360
$[C_2H_5OH]$, M :	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$

1) Chứng minh rằng bậc tổng cộng của phản ứng bằng 2. Từ đó suy ra bậc phản ứng riêng đối với từng chất phản ứng.

2) Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 25°C.

Giải :

Gọi nồng độ ban đầu của NaOH và của este là a :

$$[NaOH]_o = [Este]_o = a$$

Gọi nồng độ của etanol được tạo thành ở thời điểm t là x, theo điều kiện của đầu bài chúng ta có :

$$HCOOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow HCOONa + C_2H_5OH$$

	$HCOOC_2H_5$	NaOH	HCOONa	C_2H_5OH
ở t = 0 :	a	a	0	0
t :	a – x	a – x	x	x

Phương trình tốc độ phản ứng :

$$v = -\frac{d[NaOH]}{dt} = k[Este]^p [NaOH]^q = k(a-x)^{p+q} = k(a-x)^n$$

Ở đây : p và q là bậc phản ứng riêng tương ứng của este và NaOH, n là bậc phản ứng tổng cộng.

Nếu phản ứng là bậc hai, phương trình động học tích phân sẽ là :

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

Từ các dữ kiện của bài toán chúng ta lập được bảng sau :

t(s)	0	180	240	300	360
x :	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$
a – x :	0,01	$7,4.10^{-3}$	$6,83.10^{-3}$	$6,34.10^{-3}$	$5,89.10^{-3}$
1/a – x :	10^2	$1,3.10^2$	$1,46.10^2$	$1,58.10^2$	$1,70.10^2$

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của 1(a – x) vào t sẽ thu được một đường thẳng. Như vậy, phản ứng được xét là phản ứng bậc hai.

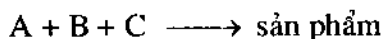
Vì phản ứng là bậc hai, nồng độ ban đầu của các chất phản ứng lại bằng nhau nên giả thiết đơn giản và hợp lí nhất là bậc phản ứng riêng của mỗi chất phản ứng bằng 1.

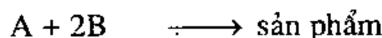
2) Từ đồ thị thu được chúng ta xác định được hệ số góc của đường thẳng. Đó cũng là hằng số tốc độ của phản ứng :

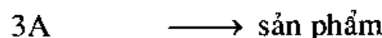
$$k - 0,194\ mol^{-1}.l.s^{-1}$$

4.2.4. Các phản ứng bậc ba

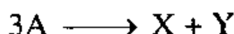
Phản ứng bậc ba có thể có các dạng :


$$A + B + C \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

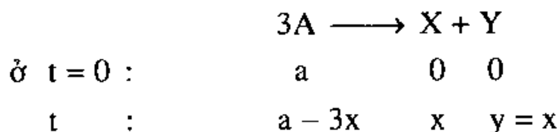

$$A + 2B \longrightarrow \text{sản phẩm}$$


$$3A \longrightarrow \text{sản phẩm}$$

Trong trường hợp đơn giản nhất 3A → sản phẩm, giả sử phản ứng có dạng :


$$3A \longrightarrow X + Y$$

Gọi a là nồng độ ban đầu của A và x là nồng độ của X được tạo thành ở thời điểm t, chúng ta có :



	3A	⟶ X	+ Y
ở t = 0 :	a	0	0
t :	a – 3x	x	y = x

Phương trình động học vi phân :

$$v = \frac{-d[A]}{3dt} = \frac{dt}{dx} = k[A]^3 = k(a - 3x)^3$$

hay $$\frac{dx}{(a - 3x)^3} = kdt$$

Lấy tích phân phương trình này có chú ý đến điều kiện điều, chúng ta thu được phương trình động học tích phân :

$$6kt = \frac{1}{(a-3x)^2} - \frac{1}{a^2} \quad (4.36)$$

Phương trình này cũng áp dụng cho phản ứng :

A + B + C → sp khi nồng độ ban đầu của A, B, C bằng nhau.

4.2.5. Một số phản ứng phức tạp

Trong số các phản ứng phức tạp có phản ứng thuận nghịch, phản ứng kế tiếp, phản ứng song song.

1. Phản ứng thuận nghịch

Xét trường hợp đơn giản nhất : $A \rightleftharpoons B$

Giả thiết rằng cả phản ứng thuận và phản ứng nghịch đều là phản ứng bậc một với các hằng số tốc độ phản ứng tương ứng là k và k_-. Có thể định nghĩa tốc độ phản ứng theo :

$$v = \frac{d[B]}{dt}$$

Vì B được tạo thành trong phản ứng thuận với tốc độ $v_t = k[A]$, nhưng nó lại bị tiêu thụ đi trong phản ứng nghịch với tốc độ $v_{ng} = k_-[B]$, nên :

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k[A] - k_-[B]$$

Gọi a là nồng độ ban đầu của A và x là nồng độ của B ở thời điểm t, phương trình động học có dạng :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k_-x = ka - kx - k_-x = ka - (k + k_-)x$$

Vì phản ứng thuận nghịch luôn luôn đạt đến trạng thái cân bằng mà ở đó tốc độ phản ứng bằng không :

$$v_{cb} = dx/dt = k(a - x_{cb}) - k_-x_{cb} = 0$$

Từ đó rút ra :

$$k(a - x_{cb}) - k_{-}x_{cb} = 0$$

hay

$$k_{-} = k(a - x_{cb})/x_{cb}$$

Thay giá trị của k_{-} vào phương trình động học, chúng ta có :

$$\frac{dx}{dt} = ka - \left[k + \frac{k(a - x_{cb})}{x_{cb}}\right]x = ka - \left[k + k\frac{a}{x_{cb}} - k\right]x =$$

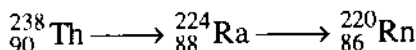
$$= ka - ka\frac{x}{x_{cb}} = ka\left(1 - \frac{x}{x_{cb}}\right) = k\frac{a}{x_{cb}}(x_{cb} - x)$$

Vì ở trạng thái cân bằng x_{cb} là cố định nên phương trình vừa thu được có dạng của phương trình động học của phản ứng bậc một trong đó ka/x_{cb} đóng vai trò của hằng số tốc độ phản ứng, còn x_{cb} đóng vai trò nồng độ ban đầu của A. Do đó phương trình động học tích phân của phản ứng có dạng :

$$\ln\frac{x_{cb}}{x_{cb} - x} = \frac{ka}{x_{cb}}t \qquad (4.37)$$

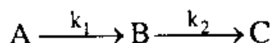
2. Phản ứng kế tiếp

Phản ứng kế tiếp điển hình thường gặp trong thực tế là các phản ứng phân huỷ phóng xạ. Ví dụ :



$$^{238}_{90}Th \longrightarrow {}^{224}_{88}Ra \longrightarrow {}^{220}_{86}Rn$$

Một cách khái quát có thể biểu diễn sơ đồ các phản ứng như sau :



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

với k_1, k_2 là hằng số tốc độ của các phản ứng tương ứng.

Gọi N_o là số nguyên tử A ở thời điểm t = 0 (ở thời điểm này số nguyên tử B và C bằng không) ; N_1, N_2 và N_3 là số nguyên tử của A, B và C tương ứng ở thời điểm t.

Theo những kết quả đã có (xem phản ứng bậc một) :

$$N_1 = N_o e^{-k_1 t}$$

Vì B được tạo thành trong phản ứng 1 lại bị tiêu thụ trong phản ứng 2, nên :

$$\frac{dN_2}{dt} = k_1 N_1 - k_2 N_2$$

hay

$$\frac{dN_2}{dt} + k_2 N_2 = k_1 N_1 = k_1 N_o e^{-k_1 t}$$

Nếu nhân cả hai vế của biểu thức trên với $e^{k_2 t}$, ta có :

$$e^{k_2 t}\frac{dN_2}{dt} + k_2 N_2 e^{k_2 t} = k_1 N_o e^{(k_2 - k_1)t}$$

hay

$$\frac{d[N_2 e^{k_2 t}]}{dt} = \frac{k_1 N_o}{k_2 - k_1}\frac{d[e^{(k_2 - k_1)t}]}{dt}$$

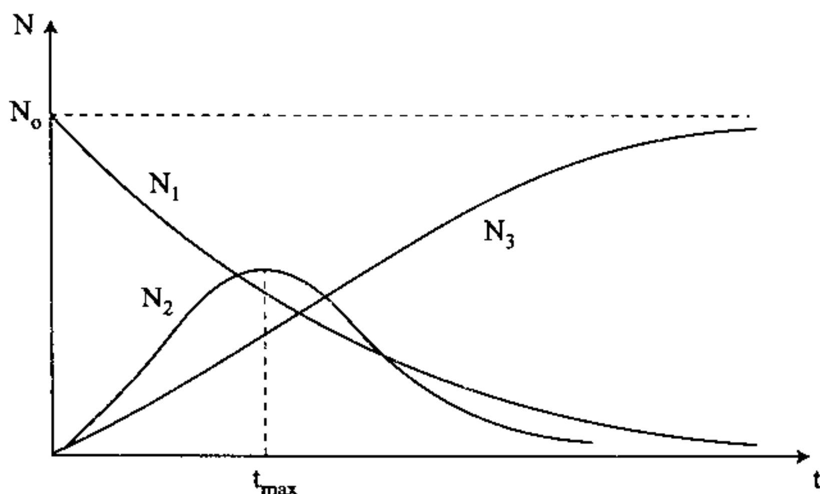
Lấy tích phân phương trình này từ t = 0 đến t, chúng ta được :

$$N_2 e^{k_2 t} = \frac{k_1 N_o}{k_2 - k_1}[e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

$$N_2 = \frac{k_1 N_o}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (4.38)$$

Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của N_2 vào t đi qua cực đại (Hình 4.9). Điểm cực đại ứng với :

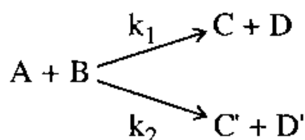
$$t_{max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \qquad (4.39)$$



Hình 4.9. Sự phụ thuộc của số nguyên tử A, B và C vào thời gian.

3. Phản ứng song song

Xét trường hợp phản ứng trong đó cùng một lúc các chất phản ứng tác dụng với nhau theo các ngả khác nhau để tạo thành các sản phẩm khác nhau với tốc độ khác nhau :



Các phản ứng này được gọi là phản ứng sinh đôi.

Giả sử cả hai phản ứng đều có bậc phản ứng riêng bằng 1 đối với A và B. Khi đó tốc độ phản ứng tạo thành C :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

Tốc độ phản ứng tạo thành C' :

$$\frac{d[C']}{dt} = k_2[A][B]$$

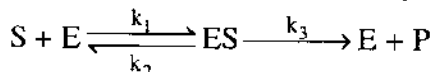
Từ đây suy ra

$$\frac{d[C]}{d[C']} = \frac{k_1}{k_2} \text{ hay } \frac{[C]}{[C']} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (4.40)$$

nghĩa là nồng độ của các sản phẩm được tạo thành tỉ lệ với hằng số tốc độ của phản ứng tạo thành chúng.

4. Động học của phản ứng xúc tác enzim. Phương trình Michaelis.

Phản ứng xúc tác enzim được biểu diễn bằng sơ đồ tổng quát :



$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} E + P$$

Ở đây : S – Chất nền (hay cơ chất),

E – Enzim,

ES – Phức hoạt động được tạo thành giữa enzim và chất nền,

P – Sản phẩm,

k_1, k_2, k_3 – hằng số tốc độ của các phản ứng tương ứng.

Gọi $[S]_o$ – nồng độ ban đầu của chất nền ; $[E]_o$ – nồng độ ban đầu của enzim. Thông thường $[S]_o$ lớn hơn rất nhiều so với $[E]_o$. Do đó ở mọi thời điểm t bất kì có thể xem :

$$[E] = [E]_o - [ES]$$

$$[S] = [S]_o$$

Áp dụng phương pháp trạng thái trung gian gần tĩnh cho ES, chúng ta có :

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = k_1[E][S] - (k_2 + k_3)[ES]$$

$$= k_1([E]_o - [ES])[S]_o - (k_2 + k_3)[ES] = 0$$

do đó : $$[ES] = \frac{[E]_o}{1 + \dfrac{K}{[S]_o}} \text{ với } K = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

Thông thường cân bằng tạo thành ES được thiết lập nhanh, trong khi phản ứng phân huỷ ES thành sản phẩm xảy ra rất chậm. Do đó tốc độ của phản ứng được quyết định bởi (giai đoạn tạo thành sản phẩm P :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[ES]$$

Thay giá trị của [ES] tìm được ở trên vào biểu thức của v, chúng ta được :

$$v = k_3[ES] = \frac{k_3[E]_o}{1 + \frac{K}{[S]_o}} \qquad (4.41)$$

Phương trình thu được gọi là phương trình Michaelis (hay Michaelis – Menten).

Từ phương trình này có thể rút ra những nhận xét sau :

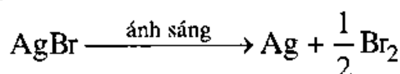
– Khi $[S]_o \to \infty$, tốc độ của phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ S và tiến tới một giá trị cực đại v_{max} :

$$v_{max} = k_3[E]_o$$

– Khi $[S]_o$ rất nhỏ so với K, $v \approx v_{max}\frac{[S]_o}{K}$, tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của chất nền.

4.3. PHẢN ỨNG QUANG HOÁ. KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

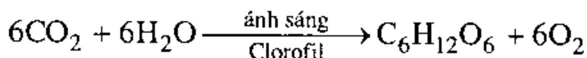
Phản ứng quang hoá là phản ứng hoá học xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng. Ví dụ điển hình của các phản ứng quang hoá là phản ứng phân huỷ AgBr :



$$AgBr \xrightarrow{\text{ánh sáng}} Ag + \frac{1}{2}Br_2$$

Quá trình làm ảnh chủ yếu dựa trên phản ứng này.

Một phản ứng quang hoá phổ biến khác là phản ứng quang hợp :



$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{Clorofil}]{\text{ánh sáng}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Đây là phản ứng hoá học quan trọng nhất xảy ra trên Trái đất bởi vì nhờ nó mà tổng hợp được các hiđratcacbon, nguồn năng lượng của tất cả các quá trình sống.

Các phản ứng quang hoá tuân theo hai định luật cơ bản là :

1 – Định luật Grothus : Chỉ những tia sáng bị hấp thụ mới gây ra phản ứng quang hoá.

Điều này có nghĩa là một phản ứng quang hoá nào đó chỉ có thể xẩy ra khi được bức xạ bằng những tia sáng có tần số xác định. Ví dụ, phản ứng phân huỷ AgBr chỉ xảy ra dưới tác dụng của tia sáng ở vùng trông thấy và vùng tử ngoại. Các tia đỏ (thuộc vùng hồng ngoại) không thể gây ra phản ứng này.

2 – Định luật Einstein : Một phân tử chất phản ứng có thể bị hoạt hoá khi hấp thụ một photon.

Tổng hợp hai định luật trên người ta đi đến kết luận rằng trong một phản ứng quang hoá đã cho nào đó, một phân tử của chất phản ứng có thể bị hoạt hoá khi hấp thụ một photon tần số ν thoả mãn hệ thức :

$$h\nu \geq E$$

Ở đây h là hằng số Planck, E là năng lượng hoạt động hoá của phản ứng.

Như vậy, *ánh sáng không phải là chất xúc tác cho phản ứng mà là tác nhân cung cấp năng lượng cho phản ứng*, hoạt động hoá các phân tử của các chất phản ứng.

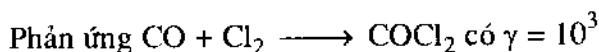
Đối với các phản ứng quang hoá người ta định nghĩa một đại lượng gọi là hiệu suất lượng tử γ :

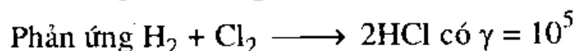
$$\gamma = \frac{\text{Số phân tử phản ứng (trong 1s)}}{\text{Số photon hấp thụ (trong 1s)}}$$

Theo định luật Einstein và theo định nghĩa trên trong các phản ứng thông thường hiệu suất lượng tử chỉ có thể bằng hoặc bé hơn 1 :

$$\gamma \leq 1$$

Tuy nhiên, nghiên cứu thực nghiệm cho thấy có nhiều phản ứng có hiệu suất lượng tử lớn hơn 1. Ví dụ :


Phản ứng $CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$ có $\gamma = 10^3$


Phản ứng $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ có $\gamma = 10^5$

Sự kiện này được giải thích như sau :

– Những phản ứng có $\gamma \leq 1$ là những phản ứng thông thường, tuân theo định luật Einstein. Nếu mỗi phân tử khi hấp thụ một photon đều chuyển sang trạng thái kích thích thì $\gamma = 1$. Trong trường hợp mà một số phân tử, bằng cách nào đó nhường năng lượng hấp thụ được cho môi trường xung quanh để không bị hoạt hoá thì $\gamma < 1$. Như vậy sự hấp thụ một photon chỉ sinh ra tối đa là một trung tâm hoạt động.

– Trong trường hợp $\gamma > 1$, sự hấp thụ 1 photon không phải chỉ sinh ra 1 mà nhiều trung tâm hoạt động, thường được gọi là các *gốc tự do*. Các gốc tự do này lại là tác nhân để sinh ra các trung tâm hoạt động khác nữa... Cứ thế số trung tâm hoạt động được nhân lên, phản ứng xảy ra theo một hay một số mạch gồm những giai đoạn (hay *mắt xích*) kế tục nhau. Những phản ứng như vậy được gọi là *phản ứng dây chuyền.*

Ví dụ : Ở nhiệt độ thường và trong bóng tối hiđro và clo không phản ứng với nhau, nhưng khi bức xạ hỗn hợp bằng tia sáng xanh hay tử ngoại phản ứng xảy ra ngay. Hiện tượng này được giải thích như sau :

Khi một phân tử clo hấp thụ một photon, nó bị phân huỷ, tạo thành hai nguyên tử – gốc tự do :


$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl \qquad (1)$$

Mỗi nguyên tử clo được tạo thành sẽ phản ứng với một phân tử hiđro :



$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \qquad (2)$$

tạo thành một phân tử HCl đồng thời giải phóng ra một nguyên tử hiđro – gốc tự do. Nguyên tử H này, khi phản ứng với một phân tử clo, sẽ sinh ra một gốc clo mới :



$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \qquad (3)$$

Gốc Cl mới này lại phản ứng với một phân tử H_2 theo (2) để tạo thành một gốc H... và cứ thế mạch phản ứng được tiếp tục cho đến khi các gốc tự do bị mất đi do một quá trình nào đó, chẳng hạn sự gặp nhau của hai gốc :



$$H + Cl \rightarrow HCl \qquad (4)$$



$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (4')$$



$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 \qquad (4'')$$

hay sự va chạm của các gốc với thành bình phản ứng.

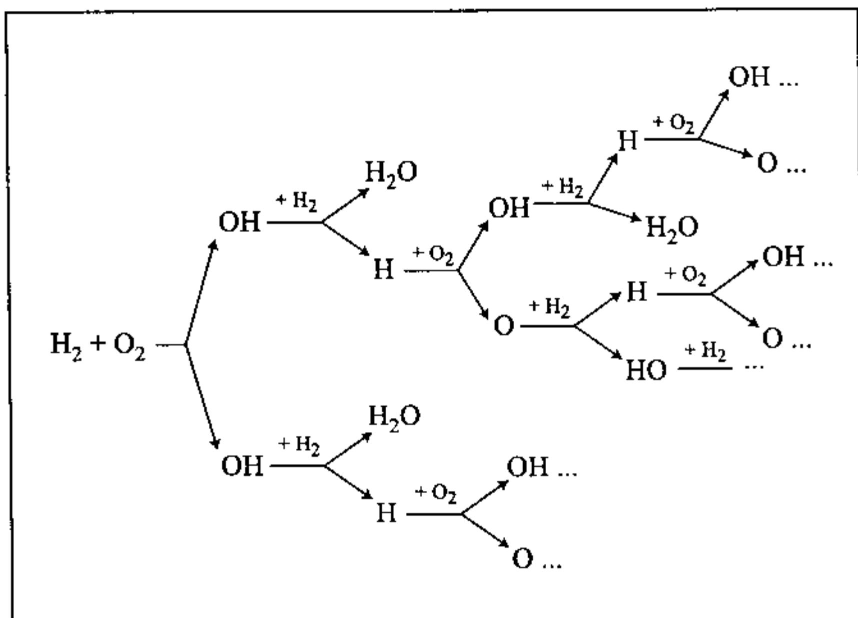
Trong một phản ứng dây chuyền như thế này phản ứng (1) được gọi là *giai đoạn khơi mào* ; các phản ứng (2) và (3) – *giai đoạn phát triển mạch* ; các phản ứng (4) – *giai đoạn ngắt mạch.*

Ở phản ứng đang xét, giai đoạn phát triển mạch có thể xem là sự lặp đi lặp lại của các phản ứng (2) và (3). Tập hợp hai phản ứng kế tiếp nhau này tạo thành một *mắt xích của dây chuyền*. Số lượng mắt xích của dây chuyền nhiều hay ít phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và hình dạng của bình phản ứng.

Phản ứng dây chuyền chỉ gồm một mạch phản ứng duy nhất được gọi là *phản ứng dây chuyền không phân nhánh*. Dễ dàng nhận thấy rằng trong các phản ứng này, ở giai đoạn phát triển mạch, từ một trung tâm hoạt động này chỉ sinh ra một trung tâm hoạt động khác, và ngược lại.

Nếu ở giai đoạn phát triển mạch từ một trung tâm hoạt động sản sinh ra 2 hay nhiều trung tâm hoạt động khác thì số mạch

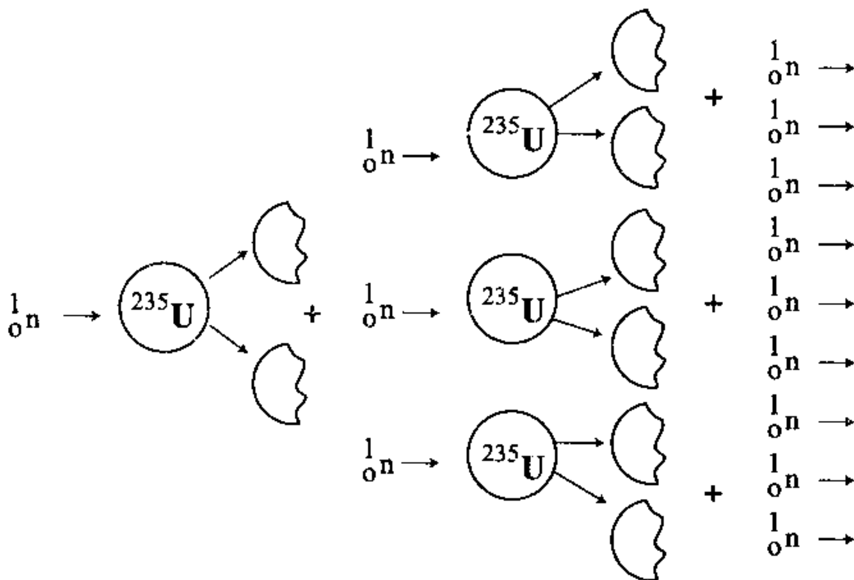
phản ứng sẽ được nhân lên. Trong trường hợp này phản ứng được gọi là *phản ứng dây chuyền phân nhánh*. Ví dụ, khi đun nóng hỗn hợp oxi – hiđro tỉ lệ 1 : 2 hỗn hợp sẽ nổ. Đó là vì trong hỗn hợp đã xảy ra phản ứng dây chuyền phân nhánh. Quá trình phản ứng có thể được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Trong các phản ứng dây chuyền phân nhánh số trung tâm hoạt động phát triển theo cấp số nhân, phản ứng được gia tốc mãnh liệt, nên thường gây ra hiện tượng nổ. Người ta cho rằng các phản ứng cháy và phản ứng nổ đều là phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Phản ứng phân rã hạt nhân trong bom nguyên tử và trong các lò phản ứng hạt nhân cũng là một ví dụ về phản ứng dây chuyền phân nhánh. Khi một nguyên tử ^{235}U bị bắn phá bằng một nơtron chậm, hạt nhân của nó bị vỡ thành hai mảnh với khối

lượng gần bằng nhau, đồng thời sinh ra 3 hạt nơtron, và cứ thế quá trình xảy ra. Sơ đồ của quá trình được biểu diễn như sau :



Bài tập

1. Phản ứng giữa chất A và chất B được biểu diễn bằng phương trình A + B → C. Người ta đã làm 3 thí nghiệm độc lập và thu được các dữ kiện sau :

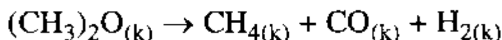
Thứ tự	Nồng độ ban đầu (mol/l)		Thời gian thí nghiệm (giờ)	Nồng độ cuối thí nghiệm của A
	[A]	[B]		
1	0,10	1,00	0,50	0,0975
2	0,10	2,00	0,50	0,0900
3	0,05	1,00	2,00	0,0450

Xác định tốc độ trung bình của phản ứng ở mỗi thí nghiệm. Từ đó xác định bậc phản ứng riêng của A, của B và bậc phản

ứng tổng cộng. Xác định giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng.

2. Một chất phóng xạ có chu kì bán huỷ là 30 năm. Hỏi cần một thời gian bao lâu để 99% số nguyên tử của nó bị phân rã ?

3. Đimetylete phân huỷ theo phản ứng bậc một :



$$(CH_3)_2O_{(k)} \rightarrow CH_{4(k)} + CO_{(k)} + H_{2(k)}$$

Ở một nhiệt độ đã cho, một lượng este có áp suất ban đầu là 300mmHg. Sau 10s áp suất của hỗn hợp là 308,1 mmHg. Hỏi sau bao lâu thì áp suất của hỗn hợp sẽ là 608,1 mmHg ?

4. Một mẫu vật có số nguyên tử ^{11}C ($t_{1/2}$ = 20 phút) và ^{14}C ($t_{1/2}$ = 5568 năm) như nhau ở một thời điểm nào đó.

a) Ở thời điểm đó tỉ lệ cường độ phóng xạ của ^{11}C và ^{14}C là bao nhiêu ?

b) Tỉ lệ đó sẽ bằng bao nhiêu sau 6 giờ ?

5. Tốc độ của phản ứng khử $HCrO_4^-$ bằng HSO_3^- được biểu diễn bằng phương trình :

$$v = k[HCrO_4^-][HSO_3^-]^2[H^+]$$

Trong một thí nghiệm với các nồng độ ban đầu :

$$[HCrO_4^-] = 10^{-4} \text{ mol/l} ; [HSO_3^-] = 0,1 \text{ mol/l} ;$$

$[H^+]$ = const = 10^{-5} mol/l ; nồng độ của $HCrO_4^-$ giảm xuống còn 5.10^{-5} mol/l sau 15s.

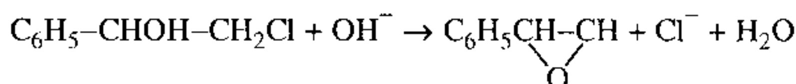
a) Sau bao lâu nồng độ của $HCrO_4^-$ sẽ bằng $1,25.10^{-5}$ mol/l ?

b) Nếu nồng độ ban đầu của HSO_3^- là 0,01 mol/l thì sau bao lâu nồng độ của $HCrO_4^-$ sẽ bằng 5.10^{-5} mol/l ?

c) Tính hằng số tốc độ phản ứng k.

d) Nếu nồng độ ban đầu của HSO_3^- và H^+ đều bằng 10^{-3} mol/l và được giữ cố định thì cần một thời gian bao lâu để một nửa lượng $HCrO_4^-$ bị khử ?

6. Styren (vinylbenzen) phản ứng với axit hipoclorơ cho ta clohyđrin $C_6H_5-CHOH-CH_2Cl$. Chất này sẽ chuyển thành epoxit trong môi trường kiềm :



$$C_6H_5-CHOH-CH_2Cl + OH^- \rightarrow C_6H_5CH-CH + Cl^- + H_2O$$

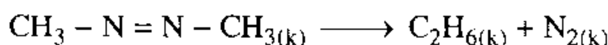
Đó là một phản ứng bậc hai. Hãy giải thích tại sao trong môi trường đệm phản ứng lại là bậc một.

Ở 18°C và trong môi trường đệm người ta đo nồng độ Cl^- (kí hiệu là x) theo thời gian và thu được các kết quả sau :

t (phút) :	180	360	480	1140	1260
10^3x (mol) :	1,15	2,10	2,70	4,88	5,21

Nồng độ ban đầu của clohiđrin bằng $6,86.10^{-3}$ mol/l. Sau khi kiểm tra lại bậc phản ứng hãy tính hằng số tốc độ của phản ứng này.

7. Khí azometan phân huỷ theo phản ứng bậc một :



$$CH_3 - N = N - CH_{3(k)} \longrightarrow C_2H_{6(k)} + N_{2(k)}$$

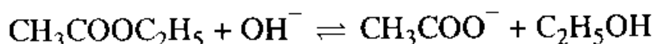
Ở 287°C áp suất của azometan nguyên chất là 160mmHg. Sau 100s áp suất của hỗn hợp là 161,6 mmHg. Tính k và $t_{1/2}$ của phản ứng này.

8. Đối với phản ứng A + B → C người ta đo tốc độ ban đầu của nó (v_o) theo các giá trị khác nhau của nồng độ ban đầu của A và B trong 3 thí nghiệm sau :

Thí nghiệm	[A] mol/l	[B] mol/l	$10^3 v_o$ (mol/l)
1	0,1	0,1	2,0
2	0,2	0,1	8,0
3	0,1	0,2	8,0

Xác định các bậc phản ứng riêng. Từ đó tính hằng số tốc độ phản ứng.

9. Đối với phản ứng xà phòng hoá etyl axetat :



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Ở thời điểm ban đầu t = 0 hỗn hợp phản ứng chứa este và xút với nồng độ bằng nhau 0,05M. Phản ứng được theo dõi bằng cách ở mỗi thời điểm t người ta lấy 10ml hỗn hợp phản ứng rồi chuẩn độ lượng xút còn lại bằng dung dịch HCl 0,01M. Kết quả thu được như sau :

t (phút) :	4	9	15	24	37	53
v_{HCl} (ml) :	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

Xác định bậc phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng và thời gian nửa phản ứng.

10. Phản ứng phân huỷ N_2O_5 : $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ là phản ứng bậc một. Hằng số tốc độ phản ứng k đo ở các nhiệt độ khác nhau có các giá trị sau :

Nhiệt độ (^oC) :	25	35	55	65
10^5k (s^{-1}) :	1,72	6,65	75	240

Xác định năng lượng hoạt động hoá của phản ứng, hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng ở 30^oC và thời gian nửa phản ứng.

11. Phản ứng phân huỷ ure : $OC(NH_2)_2 \rightarrow OCN^- + NH_4^-$ trong môi trường trung tính được nghiên cứu bằng cách theo dõi lượng ure theo thời gian ở 2 nhiệt độ khác nhau và thu được kết quả sau :

			Ở 61^oC		
Thời gian t (phút) :	0	9600	18220	28600
Lượng ure (mol) :	0,1	0,0854	0,0742	0,0625
			Ở 71^oC		
Thời gian t (phút) :	0	2818	4800	9060
Lượng ure (mol) :	0,1	0,0816	0,0736	0,0560

Xác định bậc phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng ở 2 nhiệt độ và năng lượng hoạt động hoá của phản ứng.

12. Ở gần 100^oC H_2 và I_2 phản ứng với nhau trong pha khí theo kiểu phản ứng lưỡng phân tử để tạo thành HI. Đồng thời cũng ở nhiệt độ đó, HI tự phân huỷ, cũng theo kiểu phản ứng lưỡng phân tử, thành H_2 và I_2. Các năng lượng hoạt động hoá quan sát được của hai phản ứng này tương ứng bằng 163 và 184 kJ/mol. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

13. Sự phân huỷ chất A xảy ra theo 2 phản ứng song song :



$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

Hiệu số năng lượng hoạt động hoá của hai phản ứng này bằng bao nhiêu nếu $k_1/k_2 = 10$ ở 10^oC, và bằng 0,1 ở 40^oC. Phản ứng nào có năng lượng hoạt động hoá lớn hơn ?

14. Phản ứng giữa hiđro và clo chỉ xảy ra khi bức xạ hỗn hợp hai khí này bằng tia sáng có độ dài sóng cực đại bằng 4000 Å. Xác định năng lượng hoạt động hoá của phản ứng.

15. Ở 30^oC và áp suất 300 mmHg khi bức xạ propioanđehit bằng ánh sáng có độ dài sóng 3020 Å sẽ thu được CO. Hiệu suất lượng tử của phản ứng bằng 0,54. Tốc độ tạo thành CO là 0,001 mol/giờ. Tính năng lượng đã bị hấp thụ bởi hệ phản ứng trong mỗi giây (s) theo kcal/mol.

Chương V
DUNG DỊCH

5.1. SỰ HÌNH THÀNH DUNG DỊCH

5.1.1 Các hệ phân tán

Trong các chương trước đối tượng nghiên cứu của chúng ta là các chất hoá học nguyên chất. Trong thực tế không phải bao giờ các chất cũng tồn tại và được sử dụng ở dạng nguyên chất, mà thường là ở dạng hỗn hợp với một hay một số chất khác. Sự có mặt của các chất hỗn hợp này ảnh hưởng đến tính chất của chất được nghiên cứu, và đôi khi tạo cho nó những tính chất mà ở dạng nguyên chất nó không có được. Chẳng hạn HCl nguyên chất ở thể khí, phản ứng hoá học giữa khí HCl với các chất chỉ được nghiên cứu và ứng dụng rất ít, trong khi dung dịch HCl (HCl hoà tan trong nước) lại được sử dụng rất rộng rãi, phần lớn các phản ứng hoá học của HCl với các chất được nghiên cứu trong dung dịch.

Như vậy việc nghiên cứu các chất trong trạng thái hỗn hợp với các chất khác cũng có vai trò rất quan trọng.

Người ta gọi các hệ trong đó có hai hay nhiều chất trộn lẫn với nhau là *hệ phân tán*, trong đó chất quyết định dạng tồn tại của hệ (rắn, lỏng hay khí) được gọi là *môi trường phân tán*, các chất còn lại – *chất phân tán*. Trong trường hợp các chất ở cùng một dạng tồn tại thì chất nào có khối lượng lớn hơn sẽ đóng vai trò môi trường phân tán. Các hệ phân tán có thể thuộc một trong các kiểu sau :

+ R – R (chất rắn phân bố trong chất rắn). Ví dụ : các hợp kim.

+ R – L (chất rắn phân bố trong chất lỏng). Ví dụ : các dung dịch muối.

+ R – K (chất rắn phân bố trong chất khí). Ví dụ : khối nhà máy xi măng.

+ L – L (chất lỏng phân bố trong chất lỏng). Ví dụ : sữa, dầu thô.

+ L – K (chất lỏng phân bố trong chất khí). Ví dụ : sương mù.

+ K – R (chất khí phân bố trong chất rắn). Ví dụ : Platin hấp phụ hiđro.

+ K – L (chất khí phân bố trong chất lỏng). Ví dụ : nước tự nhiên, dung dịch HCl, dung dịch amoniac.

+ K – K (chất khí phân bố trong chất khí). Ví dụ : không khí, hỗn hợp khí.

+ L - R (chất lỏng phân bố trong chất rắn). Ví dụ : silicagen mới đông tụ, thạch, máu đông.

Trong trường hợp môi trường phân tán là chất lỏng, tuỳ theo kích thước của các phần tử phân tán người ta phân biệt :

– *Huyền phù* khi phân tử phân tán là chất rắn có kích thước lớn hơn 100nm.

– *Nhũ tương* khi phân tử phân tán là chất lỏng có kích thước tương tự ;

– *Dung dịch keo* khi kích thước của các phân tử phân tán bé hơn 100nm nhưng lớn hơn 1nm ;

– *Dung dịch thực hay dung dịch* khi kích thước của các phần tử phân tán bé hơn 1nm. Đây cũng là kích thước của các phân tử, vì vậy các dung dịch này còn được gọi là dung dịch phân tử. Ở đây chất phân tán tồn tại ở dạng phân tử, nguyên tử hay ion.

Trong giáo trình này chúng ta sẽ nghiên cứu chủ yếu là dung dịch thực. Một số khái niệm về dung dịch keo cũng sẽ được xét ở cuối chương.

Đối với dung dịch thực môi trường phân tán được gọi là *dung môi*, còn chất phát tán được gọi là *chất tan*.

5.1.2. Nhiệt động học của sự hình thành dung dịch lỏng

Khi hoà tan một chất (rắn, lỏng, khí) vào trong một dung dịch nào đó luôn luôn xảy ra hai quá trình :

1) Quá trình phá vỡ cấu trúc của chất tan, đặc biệt là của chất rắn, để tạo thành các nguyên tử, phân tử hay ion. Đây là quá trình vật lí, thu nhiệt.

2) Quá trình tương tác giữa các phần tử nói trên (phân tử, nguyên tử hay ion) với các phân tử dung môi, được gọi là quá trình *sonvat hoá* (trường hợp dung môi là nước thì được gọi là *hiđrat hoá)*. Đây là quá trình hoá học, phát nhiệt.

Trong nhiều trường hợp sự tạo thành các sonvat hay hiđrat đã được chứng minh một cách chắc chắn. Ví dụ : $CuSO_4$ là chất rắn màu trắng nhưng khi hoà tan nó vào nước thì thu được dung dịch màu xanh. Nếu làm bay hơi dung dịch này sẽ thu được một chất rắn màu xanh có thành phần $CuSO_4 . 5H_2O$.

Về phương diện nhiệt động học quá trình hoà tan là một quá trình cân bằng : Chất tan + dung môi $\rightleftharpoons$ phân tử (nguyên tử, ion) sonvat hoá trong dung dịch. Hằng số cân bằng K được biểu diễn tổng quát như sau :

$$K = \frac{\text{Nồng độ chất tan trong dung dịch}}{\text{Nồng độ chất tan trong phần chưa tan}}$$

Ở đây nồng độ chất tan trong phần chứa tan phụ thuộc vào bề mặt phân cách giữa chất tan và dung môi (chất tan rắn và lỏng) hay áp suất riêng của khí (chất tan khí). Trong trường hợp chung nhất các đại lượng này thường được chọn cố định và do đó hằng số cân bằng K được đặc trưng bởi nồng độ C của chất tan trong dung dịch.

Như vậy, đối với cân bằng hoà tan chúng ta có :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln C$$

Ở đây ΔG – biến thiên thế đẳng áp chuẩn của quá trình hoà tan,

ΔH – biến thiên entanpi chuẩn của quá trình hoà tan,

ΔS – biến thiên entropi chuẩn của quá trình hoà tan,

C – nồng độ của chất tan trong dung dịch,

R – hằng số khí

T – nhiệt độ (K).

Vì quá trình hoà tan bao gồm quá trình phá vỡ cấu trúc của chất tan và của quá trình sonvat hoá nên :

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{pvct} + \Delta H_{sonv}$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{pvct} + \Delta S_{sonv}$$

Như vậy sự chuyển dịch cân bằng hoà tan (tức là sự thay đổi độ tan của chất tan) phụ thuộc vào dấu và độ lớn của biến thiên entanpi và biến thiên entropi của hai quá trình phá vỡ cấu trúc và sonvat hoá. Sự phụ thuộc này là khá phức tạp. Chúng ta sẽ phân tích vài trường hợp điển hình.

a) Chất tan là các muối vô cơ thông thường, ví dụ NaCl, KCl, $Mg(NO_3)_2$: biến thiên entanpi phá vỡ cấu trúc và sonvat hoá có giá trị tuyệt đối gần bằng nhau nên ΔH_{ht} gần bằng không, sự tiến triển của quá trình chủ yếu do yếu tố entropi quyết định. Vì biến thiên entropi phá vỡ cấu trúc (dương) lớn hơn nhiều biến thiên entropi sonvat hoá (âm) nên biến thiên entropi hoà tan có dấu dương. Khi nhiệt độ tăng ΔG càng trở nên âm hơn C lớn hơn, nghĩa là độ tan của các chất này tăng theo nhiệt độ.

b) Chất tan là các khí (P = const) : Đối với các khí không có quá trình phá vỡ cấu trúc, quá trình hoà tan phụ thuộc chủ yếu vào quá trình sonvat hoá. Trong quá trình sonvat hoá của các khí thông thường ΔH_{sonv} bé trong khi ΔS hoà tan luôn luôn âm. Do đó khi tăng nhiệt độ, ΔG_{ht} trở nên dương hơn, độ tan của khí giảm đi. Điều này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm : Độ tan của các chất khí giảm khi tăng nhiệt độ.

+ Khi quá trình hoà tan đạt đến trạng thái cân bằng nồng độ của chất tan trong dung dịch đạt giá trị cực đại, chất tan không thể tan thêm được nữa (ở nhiệt độ nghiên cứu). Dung dịch nằm cân bằng

với chất tan chưa tan được gọi là *dung dịch bão hoà*. Như vậy, độ tan của một chất ở một nhiệt độ nào đó (trong một dung môi nào đó) bằng nồng độ của dung dịch bão hoà của nó ở nhiệt độ ấy.

Thông thường độ tan được biểu diễn bằng số gam chất tan trong 100g dung môi. Riêng đối với các khí độ tan được biểu diễn bằng số ml khí tan trong 1 lít dung môi.

+ Đối với quá trình hoà tan các chất khí, vì nồng độ của khí chưa tan nằm cân bằng với dung dịch tỉ lệ với áp suất riêng của nó, nên hằng số cân bằng hoà tan có dạng :

$$K = \frac{C}{P}$$

Khi T = const, K = const. Do đó C tỉ lệ thuận với P. Đó là nội dung của định luật Henry : *Độ tan của một chất khí trong chất lỏng tỉ lệ với áp suất riêng phần của nó.*

5.1.3. Các phương pháp biểu diễn nồng độ dung dịch

Có nhiều phương pháp biểu diễn nồng độ dung dịch. Sau đây là một số phương pháp chính thường được sử dụng :

a) Nồng độ phần trăm được biểu diễn bằng số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

Ví dụ : Dung dịch đặc của các axit H_2SO_4, HNO_3 và HCl bán trên thị trường có nồng độ tương ứng bằng 96%, 65% và 36%.

Vì việc đo thể tích dung dịch dễ dàng hơn việc đo khối lượng cho nên để chuyển đổi từ khối lượng sang thể tích, các dung dịch có nồng độ được biểu diễn bằng phương pháp này thường có khối lượng riêng đi kèm. Chẳng hạn, dung dịch H_2SO_4 96% có khối lượng riêng d = 1,84 g/ml.

b) *Nồng độ mol* được biểu diễn bằng số mol chất tan có trong 1 lít dung dịch. Kí hiệu M.

Ví dụ : Dung dịch NaOH 2M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch này có 2 mol hay 2.40 = 80g NaOH.

c) *Nồng độ đương lượng* (xem mục 1.3.3 chương I).

d) *Nồng độ molan* được biểu diễn bằng số mol chất tan có trong 1000g dung môi.

e) *Nồng độ phần mol* được biểu diễn bằng tỉ số giữa số mol chất tan và tổng số mol của chất tan và dung môi.

Ví dụ áp dụng : Tính nồng độ mol, đương lượng, molan và phần mol của dung dịch HCl 36% (d = 1,18).

Giải :

a) Nồng độ mol :

1000ml. 1,18g/ml . 36/100 : 36,5g/mol = 11,64M.

b) Nồng độ đương lượng :

Vì HCl có đương lượng gam bằng khối lượng mol nên nồng độ đương lượng cũng bằng 11,64 (N).

c) Nồng độ molan :

Theo (a) số mol HCl có trong 1 lít dung dịch là 11,64 mol.

Khối lượng nước trong 1 lít dung dịch là :

1000ml . 1,18 g/ml . (100 – 36)/100 = 755,20g

Nồng độ molan : 11,64 . 1000 : 755,20 = 15,41

d) *Nồng độ phần mol :*

Theo (c) số mol nước có trong 1 lít dung dịch là :

755,20g : 18,00g/mol = 41,95 mol

Nồng độ phần mol của HCl trong dung dịch :

11,64 : (11,64 + 41,95) = 0,217.

5.2. TÍNH CHẤT CỦA CÁC DUNG DỊCH LOÃNG CỦA CÁC CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LI VÀ KHÔNG BAY HƠI

5.2.1. Sự giảm áp suất hơi của dung dịch so với dung môi nguyên chất

Khi hoà tan một chất không điện li và không bay hơi vào một dung môi nào đó các phân tử của chất tan sẽ phân bố đồng đều

trong toàn bộ thể tích của dung môi. Một phần số phân tử của dung môi trên mặt thoáng sẽ được thay thế bằng các phân tử chất tan không bay hơi, số phân tử dung môi bay hơi giảm đi, và do đó áp suất hơi của dung môi trên dung dịch bé hơn (giảm đi) so với của dung môi nguyên chất.

Sự giảm áp suất hơi của dung dịch tuân theo định luật Raoult 1(F. Raun, 1830 – 1901) : *Áp suất hơi của dung môi nằm cân bằng với dung dịch loãng tỉ lệ với phần mol của dung môi trong dung dịch.*

Nếu gọi P_o là áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở nhiệt độ dã cho ; P là áp suất của dung môi trên dung dịch ; X_{dm} là phần mol của dung môi trong dung dịch, thì định luật Raoult được biểu diễn bằng hệ thức sau :

$$P = P_o . x_{dm}$$

5.2.2. Hệ quả của sự giảm áp suất hơi của dung dịch : Sự tăng nhiệt độ sôi và sự giảm nhiệt độ hoá rắn của dung dịch so với của dung môi.

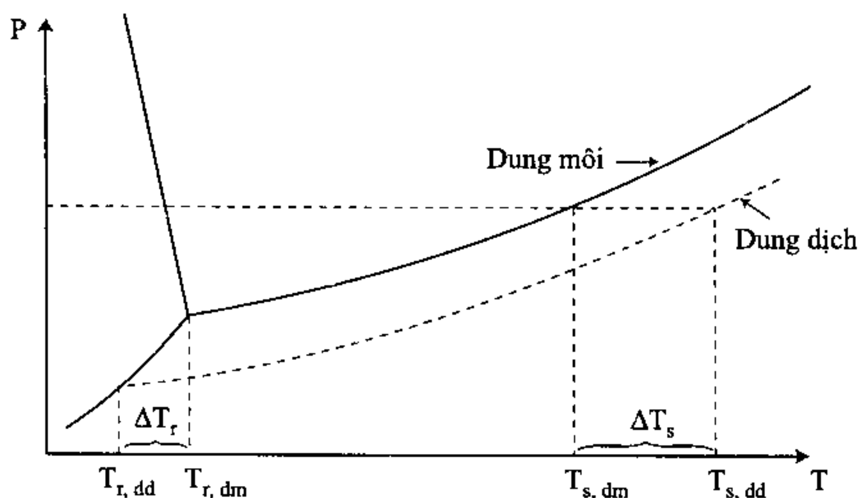
Vì áp suất hơi của dung dịch luôn luôn thấp hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở nhiệt độ tương ứng nên dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn và có nhiệt độ hoá rắn thấp hơn của dung môi nguyên chất (Hình 5.1)

Bằng thực nghiệm người ta đã xác lập được rằng : *Độ tăng nhiệt độ sôi cũng như độ giảm nhiệt độ hoá rắn của dung dịch tỉ lệ với nồng độ molan của chất tan trong dung dịch.* (Định luật Raoult 2).

Quy luật này được hệ thức hoá như sau :

– Đối với sự tăng nhiệt độ sôi : $\Delta T_s = K_s . C$

– Đối với sự giảm nhiệt độ hoá rắn : $\Delta T_r = K_r . C$



Hình 5.1. Sự thay đổi nhiệt độ sôi và nhiệt độ hoá rắn của dung dịch so với dung môi nguyên chất

Ở đây ΔT_s với ΔT_r là độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ hoá rắn của dung dịch so với dung môi nguyên chất ; C – nồng độ molan của dung dịch ; K_s và K_r – các hệ số tỉ lệ, được gọi tên tương ứng là *hằng số sôi* và *hằng số hoá rắn*. Giá trị của K_s và K_r chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi. Bảng 5.1 cho giá trị của K_s và K_r của một số dung môi.

***Bảng 5.1.* Hằng số sôi và hằng số hoá rắn của một số dung môi**

Dung môi	T_s	T_r	K_s	K_r
Nước	100°C	0°C	0,52	1,86
Benzen	79,6°C	5,6°C	2,65	4,90
Rượu etylic	78,5°C		1,19	
Ete etylic	34,5°C		2,11	
Phenol		40°C		7,27
Long não		180°C		40,0

Ứng dụng : Dựa vào sự thay đổi áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ hoá rắn của dung dịch có thể xác định được khối lượng phân tử của phần tử tồn tại trong dung dịch và từ đó có thể thu được những thông tin về, chẳng hạn, mức độ polime hoá của chất tan, số tiểu phân trong các đại lượng phân tử protein v.v...

Ví dụ : Nhiệt độ hoá rắn của dung dịch chứa 0,244g axit benzoic trong 20g benzen là 5,232°C. Điểm hoá rắn của benzen tinh khiết là 5,478°C. Xác định dạng tồn tại của axit benzoic trong dung dịch. Cho K_r của benzen bằng 4,90.

Giải :

Độ hạ nhiệt độ hoá rắn của dung dịch là :

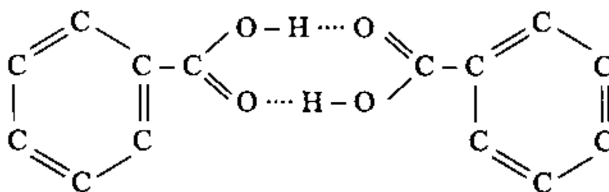
$$\Delta T = 5,478 - 5,232 = 0,246^{o}C.$$

Gọi M là khối lượng phân tử biểu kiến của axit benzoic trong dung dịch, theo dữ kiện của bài toán, chúng ta có :

$$0,246 = 4,90.\frac{0,244}{M}.\frac{1000}{20}$$

Hay : $$M = 4,90.\frac{0,244.1000}{0,246.20} = 243$$

Theo công thức C_6H_5COOH, khối lượng phân tử của axit benzoic là 122,05. Như vậy hầu như toàn bộ các phân tử axit benzoic trong dung dịch tồn tại ở dạng đime do sự tạo thành liên kết hiđro :



5.2.3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch

Hiện tượng thẩm thấu xuất hiện khi cho dung dịch tiếp xúc với dung môi nguyên chất quá một màng bán thẩm.

Màng bán thẩm là loại màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử chất tan đi quá. Tính chất này được quyết định bởi kích thước nhỏ của các lỗ trong màng. Các màng tế bào đều có tính bán thẩm. Các màng xenlophan, colodion, $Cu_2Fe(CN)_6$... cũng có tính chất tương tự. Do sự chênh lệch về nồng độ dung môi giữa dung môi và dung dịch, các phân tử dung môi di chuyển từ dung môi vào dung dịch làm tăng nồng độ dung môi trong dung dịch và do đó tạo nên một áp suất gọi là *áp suất thẩm thấu*.

Năm 1887, Van't Hoff (Van Hốp, 1852 – 1911), nhà hoá học Hà Lan, giải thưởng Noben về hoá học năm 1901) đã xác lập rằng áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng thoả mãn phương trình :

$$\pi . V = nRT$$

với : π – Áp suất thẩm thấu của dung dịch,

V – Thể tích của dung dịch,

n – Số mol chất tan,

R – Hằng số khí,

T – Nhiệt độ tuyệt đối.

Việc đo áp suất thẩm thấu cũng được dùng để xác định khối lượng phân tử của chất tan và do đó biết được trạng thái tồn tại của chúng trong dung dịch.

Ví dụ : Trong hemoglobin khô của ngựa có 0,328 phần trăm sắt. Dung dịch chứa 80g hemoglobin trong một lít có áp suất thẩm thấu bằng 0,026 atm ở 4^oC. Xác định khối lượng phân tử của hemoglobin.

Giải :

Khối lượng phân tử gần đúng của hemoglobin là :

$$M = \frac{mRT}{\pi.V} = \frac{80.0,082.277}{0,026.1} = 69889,23 \approx 70000$$

Nếu xem mỗi tiểu đơn vị trong hemoglobin có 1 nguyên tử sắt thì khối lượng phân tử của mỗi tiểu đơn vị là :

$$M' = 55,85 .100 : 0,328 = 17027,43$$

Số tiểu phân có trong một phân tử hemoglobin là :

$$70000 : 17027 = 4,11 \approx 4$$

Vì kết quả phân tích thường chính xác hơn kết quả đo áp suất thẩm thấu nên khối lượng phân tử chính xác của hemoglobin là :

$$M = 17027. 4 = 68108.$$

5.3. DUNG DỊCH CỦA CÁC CHẤT ĐIỆN LI

5.3.1 Sự điện li của các axit, bazơ và muối trong dung dịch

Dung dịch của các axit, bazơ và muối không tuân theo các định luật Raoult và Vant' Hoff. Độ giảm áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ hoá rắn và áp suất thẩm thấu của các dung dịch này thường lớn hơn so với các giá trị tính toán theo các định luật trên.

Ví dụ, ở 100^oC áp suất hơi của nước là 101325 Pa. Áp suất hơi của dung dịch chứa 5g NaOH trong 180g nước cũng ở nhiệt độ này là 99,075 kPa. Theo định luật Raoult, áp suất hơi của dung dịch này phải là :

$$P = P_o . x_{H_2O} = 101325.\frac{180/18}{180/18 + 5/40} = 100074 \text{ Pa}$$

Như vậy, độ giảm áp suất hơi theo lí thuyết là :

$$\Delta P_{lt} = 101325 - 100074 = 1251 \text{ Pa.}$$

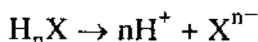
Độ giảm áp suất hơi trong thực tế là :

$$\Delta P_{tn} = 101325 - 99075 = 2252Pa.$$

Độ giảm áp suất hơi trong thực tế lớn gấp 2252 : 1251 = 1,8 lần độ giảm áp suất hơi theo lí thuyết.

Mặt khác, dung dịch của các axit, bazơ và muối dẫn điện. Những hiện tượng này đã đưa Arrhenius đến giả thuyết về sự điện li mà sau này trở thành *thuyết điện li*, theo đó :

– *Axit* là những chất mà trong dung dịch phân li thành các cation H^+ và các anion gốc axit :



$$H_nX \rightarrow nH^+ + X^{n-}$$



Ví dụ : $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

– *Bazơ* là những chất mà trong dung dịch phân li thành các cation kim loại và các anion hiđroxyl OH^- :



$$M(OH)_n \rightarrow M^{n+} + nOH^-$$

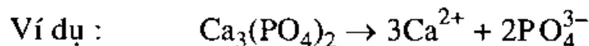


Ví dụ : $Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$

– *Muối* là những chất mà trong dung dịch phân li thành các cation kim loại và các anion gốc axit :



$$M_mX_n \rightarrow mN^{n+} + nX^{m-}$$



Ví dụ : $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$

Thuyết điện li cho phép giải thích thoả đáng các hiện tượng nêu trên.

5.3.2. Độ điện li, hằng số điện li

a – Độ điện li. Như đã nhận xét ở trên, quá trình điện li thuộc loại các quá trình thuận nghịch, trong đó bên cạnh quá trình phân li thành ion (thuận) còn có quá trình các ion tích điện trái dấu hút nhau để tạo thành các phân tử ban đầu (nghịch). Mức độ chuyển hoá trong quá trình này được gọi là *độ điện li*.

Gọi i là mức độ sai lệch khỏi các định luật Raoult – Vant'Hoff của các dung dịch của các chất điện li :

$$i = \frac{\Delta P_{tn}}{\Delta P_{lt}} = \frac{\Delta T_{s,tn}}{\Delta T_{s,lt}} = \frac{\Delta T_{r,tn}}{\Delta T_{r,lt}} = \frac{\pi_{tn}}{\pi_{lt}}$$

Giá trị của i chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất điện li và độ điện li.

– Đối với chất điện li 1 : 1 (AB) : Nếu nồng độ ban đầu là C, độ điện li α, ta có :



Ở thời điểm t = 0 : C 0 0

Ở thời điểm t_{cb} : $C(1-\alpha)$ $C\alpha$ $C\alpha$

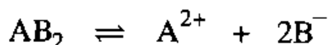
Tổng số phần tử (phân tử và ion) có mặt trong dung dịch ở thời điểm cân bằng là :

$$C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha = C(1+\alpha)$$

Như vậy

$$i = \frac{C(1+\alpha)}{C} = 1 + \alpha$$

– Đối với chất điện li 1 : 2 (AB_2) : cũng với những quy ước tương tự, ta có :



Ở t = 0 : C 0 0

t_{cb} : $C(1-\alpha)$ $C\alpha$ $2C\alpha$

Tổng số phần tử có mặt trong dung dịch ở thời điểm cân bằng là :

$$C(1-\alpha) + C\alpha + 2C\alpha = C(1+2\alpha)$$

Như vậy :

$$i = \frac{C(1+2\alpha)}{C} = 1 + 2\alpha$$

– Tổng quát : Đối với chất điện li 1 : n(AB_n) :

$$i = 1 + n\alpha$$

Như vậy, bằng cách đo độ giảm áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ hoá rắn và áp suất thẩm thấu của dung dịch chất điện li người ta xác định được độ điện li của chất điện li trong dung dịch.

b– Hằng số điện li

Hoá thế của cấu tử i trong dung dịch được biểu diễn bằng phương trình :

$$\mu_i = \mu_{oi} + RT\ln a_i$$

với a_i là *hoạt độ* của ion i trong dung dịch. Hoạt độ của một ion liên hệ với nồng độ của nó bằng hệ thức :

$$a_i = \gamma_i C_i$$

γ_i được gọi là *hệ số hoạt độ,* γ_i luôn luôn nhỏ hơn 1.

Các ion mang điện tích. Tương tác tĩnh điện giữa các ion cản trở các ion thể hiện đầy đủ những tính chất của chúng. Khi nồng độ của các ion trong dung dịch càng lớn tương tác tĩnh điện càng mạnh, sự cản trở càng lớn, thì mức độ hoạt động (hoạt độ) của các ion càng bé, nghĩa là hệ số hoạt độ của các ion càng bé.

Theo thuyết Debye – Hucken (Debai – Hucken), hệ số hoạt độ của ion i trong dung dịch được xác định bằng hệ thức :

$$-\lg\gamma\pm = 0{,}5[Z_+ + Z]\sqrt{I}$$

Ở đây Z_+ và Z_- là điện tích của cation và anion ; I là *lực ion* của dung dịch :

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2$$

với C là nồng độ và Z là điện tích của ion tương ứng. Tổng được lấy đối với tất cả các ion có mặt trong dung dịch. Ví dụ, dung dịch $MgSO_4$ 0,25M có lực ion bằng :

$$I = \frac{1}{2}(0{,}25.2^2 + 0{,}25.2^2) = 1$$

Áp dụng các tiêu chuẩn nhiệt động học cho cân bằng điện li đối với chất điện li A_mB_n chúng ta có :

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$$

$$K = \frac{a^m_{A^{n+}} \times a^n_{B^{m-}}}{a_{A_mB_n}}$$

K được gọi là *hằng số điện li.*

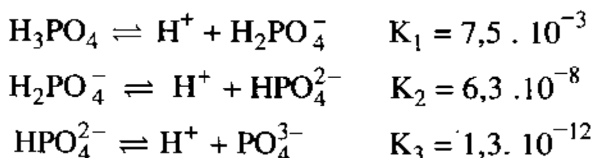
Chú ý :

1) Đối với các dung dịch loãng của các chất điện li yếu, hoạt độ của các ion gần bằng nồng độ. Do đó, trong những tính toán gần đúng, trong biểu thức của hằng số cân bằng người ta thay hoạt độ bằng nồng độ. Khi đó biểu thức của hằng số cân bằng điện li có dạng :

$$K = \frac{[A^{n+}]^m.[B^{m-}]^n}{[A_mB_n]}$$

2) Trong thực tế khái niệm "cân bằng" điện li không áp dụng cho các muối, các axit mạnh (HCl, HNO_3, H_2SO_4 v.v...) và các bazơ mạnh (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ v.v...) vì các chất này *điện li hoàn toàn* trong dung dịch. Cân bằng trong dung dịch của các chất điện li khó tan sẽ được xét trong phần "Tích số tan".

3) Sự điện li của các đa axit và đa bazơ xảy ra theo nhiều nấc trong đó mỗi nấc được đặc trưng bởi một hằng số điện li riêng. Ví dụ :



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 7,5 \,.\, 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 6,3 \,.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 1,3.\, 10^{-12}$$

Dễ dàng chứng minh rằng :

$$K = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_1.K_2.K_3 = 6,14.10^{-22}$$

Một cách khái quát, đối với chất điện li AB_n, giữa hằng số điện li tổng quát K và các hằng số điện li bậc K_i có mối liên hệ sau :

$$K = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n$$

Độ điện li của một chất phụ thuộc vào nhiệt độ, bản chất của chất điện li (thể hiện qua hằng số điện li K) và nồng độ của chất điện li trong dung dịch.

Xét trường hợp chất điện li AB. Giả thiết rằng nồng độ của chất điện li là C, độ điện li của nó trong dung dịch là α, chúng ta có :

	AB	$\rightleftharpoons$	A^+	+	B^-
Ở thời điểm t = 0 :	C		0		0
" " " $t = t_{cb}$:	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha.C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Trong trường hợp chất điện li rất yếu, $\alpha \ll 1$, biểu thức trở thành :

$$K = C\alpha^2$$

hay $$\alpha = (K/C)^{1/2}$$

Từ biểu thức này chúng ta thấy rằng độ điện li tỉ lệ nghịch với căn bậc hai của nồng độ chất điện li trong dung dịch. Đối với một chất điện li nhất định, ở một nhiệt độ xác định, sự pha loãng dung dịch làm giảm nồng độ dung dịch và do đó làm tăng độ điện li. Đó là nột dung của *định luật pha loãng Ostwald (Osvan)*

5.3.3. Sự điện li của nước. Khái niệm về pH

Những nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng nước cũng điện li, tuy rằng ở mức độ rất bé. Cân bằng điện li của nước được biểu diễn như sau :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Ở 298K, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l

Trong biểu thức của hằng số điện li của nước :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

nồng độ của nước không phân li :

$$[H_2O] = \frac{1000 g/l}{18 g/mol} - 10^{-7} mol/l = 55,56\ mol/l.$$

Vì vậy có thể viết :

$$K.\ 55,56 = [H^+]\ [OH^-] = 1.\ 10^{-14}$$

Đại lượng này được gọi là *tích số ion của nước* và kí hiệu là K_{H_2O}.

Vì về bản chất tích số ion của nước là hằng số cân bằng cho nên giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì vậy ở 298K :

– Trong nước nguyên chất : $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/l;

– Trong các dung dịch axit : H^+ được tạo thành từ hai nguồn : sự phân li của nước và sự phân li của axit, nên :

$$[H^+] > 10^{-7} mol/l$$

– Trong các dung dịch bazơ : OH^- được tạo thành từ hai nguồn : sự phân li của nước và sự phân li của bazơ, nên :

$$[OH^-] > 10^{-7}$$

Do đó $[H^+] < 10^{-7}$

Nếu quy ước $pH = -lg[H^+]$

Từ những kết quả trên ta có :

Trong nước nguyên chất $pH = 7$

Trong dung dịch axit $pH < 7$

Trong dung dịch bazơ $pH > 7$

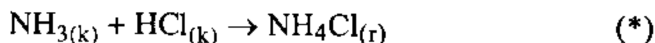
pH là một đại lượng đơn giản đặc trưng cho tính chất axit – bazơ của các dung dịch.

5.3.4. Một số quan điểm hiện đại về axit và bazơ

Khái niệm axit – bazơ và phản ứng axit – bazơ có vai trò rất quan trọng trong hoá học. Nó cho phép hệ thống hoá các hợp chất hoá học, phân loại các phản ứng giữa các chất, giải thích các hiện tượng hoá học, chọn tác nhân phản ứng, tìm chất xúc tác thích hợp cho các phản ứng v.v...

Ở các phần trên các axit và bazơ được xét theo quan điểm của thuyết điện li của Arrhenius. Quan điểm này đã cho phép hệ thống hoá các axit và bazơ, giải thích các tính chất chung của các axit và của các bazơ (phản ứng trung hoà, làm đổi mầu các chất chỉ thị mầu, xúc tác cho phản ứng thuỷ phân v.v...). Tuy nhiên, quan điểm này còn bị hạn chế chủ yếu ở chỗ tính chất axit – bazơ chỉ được xét trong dung dịch nước và các bazơ chỉ được giới hạn trong phạm vi các chất chứa ion hyđroxyl và phân li ra các ion này trong dung dịch.

Những nghiên cứu thực nghiệm rộng rãi cho thấy rằng có nhiều phản ứng hoá học về thực chất cũng là phản ứng axit – bazơ nhưng không thể giải thích theo quan điểm của Arrhenius, Ví dụ, phản ứng giữa NH_3 và HCl trong pha khí :



$$NH_{3(k)} + HCl_{(k)} \rightarrow NH_4Cl_{(r)} \qquad (*)$$

hay phản ứng sau đây trong NH_3 lỏng :



$$NaNH_2 + NH_4Cl \rightarrow NaCl + 2NH_3 \qquad (**)$$

Để khắc phục những hạn chế này người ta đã đưa ra những quan điểm mới về axit và bazơ và phản ứng axit– bazơ. Sau đây là hai quan điểm (hay lí thuyết) được sử dụng rộng rãi nhất.

1. Thuyết proton của Bronsted.

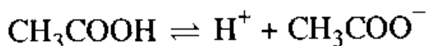
a) Định nghĩa :

– Axít là phần tử có khả năng cho proton : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

– Bazơ là phân tử có khả năng nhận proton : $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$

b) Hệ quả :

1) Tất cả các axit Arrhenius đều có khả năng cho proton. Ví dụ :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

Vì vậy chúng đều là axit Bronsted.

Tất cả các bazơ Arrhenius đều chứa nhóm OH^- có khả năng nhận proton : $OH^- + H^- \rightleftharpoons H_2O$

Như vậy chúng cũng là các bazơ Bronsted.

Như vậy quan điểm của Bronsted bao trùm tất cả các axit và bazơ thông thường theo Arrhenius. Hơn thế nữa, các phản ứng như (*) và (**) cũng được xem là phản ứng axit – bazơ vì :

+ Trong phản ứng (*) : Phân tử HCl nhường một proton cho phân tử NH_3, nó đóng vai trò axit, còn phân tử NH_3 khi nhận proton này để tạo thành NH_4^+, nó đóng vai trò một bazơ.

+ Trong phản ứng (**) : Ion NH_4^+ đóng vai trò axit :



$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

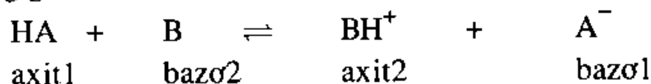
Ion NH_2^- đóng vai trò bazơ : $NH_2^- + H^+ \rightleftharpoons NH_3$. Như vậy phạm vi của các axit và bazơ và phản ứng axit – bazơ được mở rộng.

2) – Khi định nghĩa axit HA với $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ thì ngược lại A^- có khả năng nhận proton để tạo thành HA. Như vậy A^- là một bazơ. Nó được gọi là *bazơ liên hợp* của axit HA.

– Một cách tương tự, khi bazơ B nhận proton nó tạo thành BH^+. BH^+ lại có khả năng cho proton để tạo thành B, do đó nó là một axit. BH^+ được gọi là *axit liên hợp* của bazơ B.

Các cặp HA/A^- và BH^+/B được gọi là *cặp axit – bazơ liên hợp* , trong đó HA và BH^+ là *dạng axit*, còn A^- và B là *dạng bazơ* của các cặp tương ứng.

Phản ứng giữa axit HA và bazơ B được biểu diễn như sau :



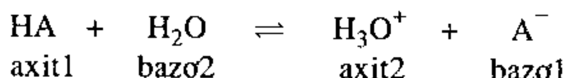
$$\underset{\text{axit1}}{HA} + \underset{\text{bazơ2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{axit2}}{BH^+} + \underset{\text{bazơ1}}{A^-}$$

Phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải khi axit 1 mạnh hơn axit 2 và bazơ 2 mạnh hơn bazơ 1.

Đối với một cặp axit – bazơ liên hợp, khi dạng axit càng dễ cho proton (nghĩa là tính axit càng mạnh) thì dạng bazơ càng khó nhận proton (tính bazơ càng yếu), và ngược lại. Như vậy, khi axit 1 là axit mạnh nó sẽ nhường proton cho bazơ 2 (bazơ mạnh), phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải. Ngược lại, khi axit 2 là mạnh, nó sẽ nhường proton cho bazơ 1 (bazơ mạnh hơn), phản ứng sẽ xảy ra theo chiều ngược lại. Như vậy, phản ứng axit – bazơ là sự cạnh tranh proton giữa hai cặp axit – bazơ. Chiều của phản ứng được xác định bởi độ mạnh tương đối của các dạng axit hay bazơ tương ứng.

3) Sự phân li của các axit và bazơ trong dung dịch nước. Vì proton không thể tồn tại độc lập trong nước và bản thân phân tử nước cũng có thể phân li ra proton, nên sự phân li của các axit và bazơ trong dung dịch nước được xem như tương tác hoá học của nước với axit va bazơ.

+ Đối với axit :



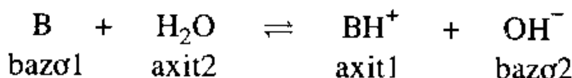
$$\underset{\text{axit1}}{HA} + \underset{\text{bazơ2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{axit2}}{H_3O^+} + \underset{\text{bazơ1}}{A^-}$$

Ở đây nước đóng vai trò của một bazơ. Axít liên hợp của nó là H_3O^+. Hằng số cân bằng của quá trình này được gọi là *hằng số axit* của HA, kí hiệu K_{HA} :

$$K_{HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Axit càng mạnh, càng dễ cho proton thì K_{HA} càng lớn. Do đó hằng số axit đặc trưng cho độ mạnh của axit.

+ Đối với bazơ :



$$\underset{\text{bazơ1}}{B} + \underset{\text{axit2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{axit1}}{BH^+} + \underset{\text{bazơ2}}{OH^-}$$

Ở đây nước đóng vai trò một axit. Bazơ liên hợp của nó là OH^-. Độ mạnh của bazơ được đặc trưng bằng *hằng số bazơ* K_B :

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Như vậy, trong quan hệ với các axit, nước là một bazơ, còn trong quan hệ với các bazơ, nước là một axit. Người ta nói *nước là chất lưỡng tính*. Sự ion hoá của nước được biểu diễn bằng cân bằng :



$$\underset{\text{axit1}}{H_2O} + \underset{\text{bazơ2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{axit2}}{H_3O^+} + \underset{\text{bazơ1}}{OH^-}$$

với hằng số cân bằng :

$$K_{H_2O} = [H_2O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (ở 298K)}$$

4) Đối với một cặp axit – bazơ liên hợp :



$$- \quad HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ - A^-$$

$$K_{HA} = \frac{[H_2O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$- \quad A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$K_{B(A^-)} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_{HA}.K_{A}^{-} = \frac{[H_3O^+][A^-][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O}$$

Tích số của hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit – bazơ liên hợp bằng tích số ion của nước.

Nếu kí hiệu hằng số axit của HA hay BH^+ là K_a, hằng số bazơ của B hay A^- là K_b, và định nghĩa :

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_b = -\lg K_b$$

Đối với mọi cặp axit – bazơ liên hợp chúng ta đều có :

$$pK_a + nK_b = pK_{H_2O} = 14$$

Từ hệ thức này chúng ta thấy rõ rằng khi axit càng mạnh (pK_a bé) thì bazơ liên hợp của nó càng yếu (pK_b lớn). Trong bảng 5.2 cho pKa của một axit.

Bảng 5.2. **pK_a của một số axit**

Axit	Bazơ liên hợp	pK_a
H_2SO_4	HSO_4^-	–7,5
HCl	Cl^-	–7
HNO_3	NO_3^-	–3
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,9
$Cl_2CHCOOH$	Cl_2CHCOO^-	1,3
$(COOH)_2$ (axit oxalic)	$HOOC–COO^-$	1,23
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	1,96
$HOOC–COO^-$	$C_2O_4^{2-}$	2,19
H_2SO_3	HSO_3^-	1,77
$ClCH_2COOH$	$ClCH_2COO^-$	2,87
HF	F^-	3,17
$HCOOH$	$HCOO^-$	3,75
C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	4,18
$C_5H_5NH^+$ (ion pyridinium)	C_5H_5N (Pyridin)	5,18
CH_3COOH	CH_3COO^-	4,75
H_2CO_3	HCO_3^-	6,52
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7,13
H_2S	HS^-	6,96
$HOCl$	ClO^-	7,53
HSO_3^-	SO_3^{2-}	7,2
NH_4^+	NH_3	9,23
HCN	CH^-	9,3
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,23
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12
HS^-	S^{2-}	15

2. Thuyết electron của Lewis (Liuyt)

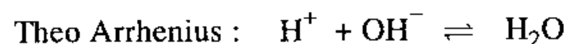
a) Định nghĩa

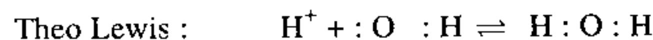
+ Axit là phần tử có khả năng nhận cặp electron ;

+ Bazơ là phần tử có khả năng cho cặp electron ;

b) Hệ quả

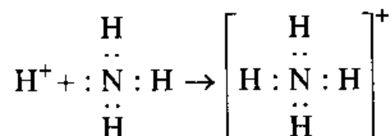
+ Tất cả các axit và bazơ Arrhenius và Bronsted đều nằm trong phạm vi các axit và bazơ Lewis. Ví dụ :



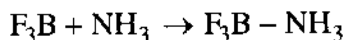


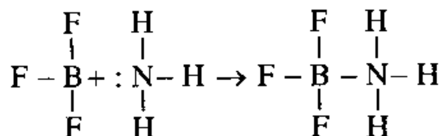


Theo Lewis :



+ Các phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng axit – bazơ. Ví dụ :





Đặc biệt thuyết electron của Lewis được sử dụng rộng rãi trong việc giải thích quá trình tạo phức và tính bền của các phức chất (xem phần "Cân bằng trong dung dịch của các phức chất").

Thuyết Lewis có tính khái quát cao. Nó bao trùm một phạm vi phản ứng rất rộng rãi. Song, do quá khái quát nó không cho phép đánh giá định lượng tính axit và tính bazơ của các chất.

5.3.5. Tính pH của một số dung dịch

1. *Dung dịch axit.*

a) *Dung dịch axit mạnh :* Các axit mạnh điện li hoàn toàn trong dung dịch. Do đó dung dịch axit H_nX (X – gốc axit) nồng độ C sẽ có :

$$[H_3O^+] = nC$$

$$pH = -lg[H_3O^+] = -lgnC$$

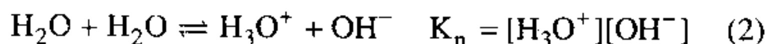
Trong các dung dịch axit mạnh nồng độ H_3O^+ là khá lớn, cân bằng điện li của nước chuyển dịch về bên trái, nồng độ H_3O^+ do nước phân li rất bé, có thể bỏ qua.

b) Dung dịch axit yếu : Xét trường hợp axit HA, nồng độ C

Về nguyên tắc, vì HA là axit yếu, độ điện li bé, nồng độ H_3O^+ do axit phân li ra bé, do đó không thể bỏ qua nồng độ H_3O^+ do nước phân li ra. Nói cách khác phải xét đến tất cả các cân bằng tồn tại trong dung dịch.



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+] + [A^-]}{[HA]} \quad (1)$$



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad K_n = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

Từ (1) và (2) chúng ta thấy nồng độ H_3O^+ liên quan với nồng độ của HA, A^- và OH^-. Để tìm được nồng độ của 4 phần tử này, ngoài (1) và (2) người ta còn sử dụng hai phương trình :

– Phương trình bảo toàn khối lượng :

$$C = [HA] + [A^-] \qquad (3)$$

– Phương trình bảo toàn điện tích :

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (4)$$

Giải hệ 4 phương trình này sẽ tìm được nồng độ H_3O^+ và từ đó tính được pH của dung dịch :

Tuy nhiên, do việc giải hệ phương trình quá phức tạp, hơn nữa việc biết giá trị chính xác của pH với nhiều số lẻ sau dấu phẩy là không cần thiết, cho nên trong thực tế người ta chấp nhận cách tính gần đúng với hai điều kiện sau :

1) Nếu Axit không quá yếu và nồng độ axit trong dung dịch không quá bé thì có thể bỏ qua sự điện li của nước, lúc đó :

$$[H_3O^+] = [A^-] \qquad (5)$$

2) Vì Axit yếu, độ điện li bé, có thể xem

$$C = [HA] \qquad (6)$$

Từ giả thiết này chúng ta có :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

hay $[H_3O^+]^2 = K_aC$

Từ đây rút ra : $[H_3O^+] = (K_a.\,C)^{\frac{1}{2}}$

Do đó $pH = -\frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C$

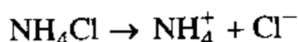
Ví dụ 1 : Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,1M.

Giải : Theo bảng 5.2 pK của CH_3COOH bằng 4,75. Như vậy pH của dung dịch bằng :

$$pH = \frac{1}{2}.4,75 - \frac{1}{2}\lg 0,1 = 2,375 + 0,5 = 2,875$$

Ví dụ 2. Tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,1M.

Giải : Trong dung dịch, NH_4Cl phân li hoàn toàn :



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Vì Cl^- là một bazơ rất yếu (bazơ liên hợp của axit rất mạnh HCl) cho nên dung dịch NH_4Cl được xem như là dung dịch của axit yếu NH_4^+ với pKa = 9,23(Bảng 5.2). Do đó pH của dung dịch bằng :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C = \frac{1}{2}.9,23 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 4,61 + 0,5 = 5,11$$

Nhận xét : Biểu thức tính pH được xây dựng trên những giả thiết gần đúng vì vậy các con số thứ hai và thứ ba sau dấu phẩy là không có nghĩa. pH của các dung dịch trên thường được lấy bằng 2,9 và 5,1 nghĩa là chỉ tính một số lẻ sau dấu phẩy.

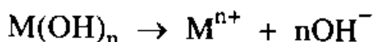
Đối với các đa axit yếu H_nX, thông thường nấc phân li sau kém nấc phân li trước rất nhiều ($K_{i+1}/K_i \approx 10^{-4}$) do đó người ta ta xem chúng như những đơn axit và chỉ kể đến nấc phân li thứ nhất. Ví dụ, dung dịch H_2S 0,1M (pK_1 = 6,96; pK_2 = 15) sẽ có pH bằng :

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 3,5 + 0,5 = 4,0$$

2. Dung dịch bazơ

Những giả thiết gần đúng dùng cho việc tính pH của các dung dịch axit cũng được áp dụng cho việc tính pH của các dung dịch bazơ khi hay $[H_3O^+]$ bằng $[OH^-]$ và pH bằng pOH. Do đó :

a) Đối với bazơ mạnh $M(OH)_n$



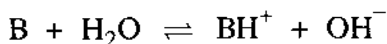
$$M(OH)_n \rightarrow M^{n+} + nOH^-$$

$$C \qquad\qquad [OH^-] = nC$$

$$pOH = -\lg nC$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg nC$$

b) Đối với bazơ yếu B



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$C \qquad\qquad [OH^-] = (K_b.C)^{\frac{1}{2}}.$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\lg C$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C$$

Ví dụ 1 : Tính pH của dung dịch NH_3 0,01M. Cho $pK_{NH_4^+} = 9,23$

Giải : Vì NH_3 là bazơ liên hợp của NH_4^+ nên :

$$pK_{NH_3} = 14 - pK_{NH_4^+} = 14 - 9,23 = 4,77$$

$$PH = 14 - 4,77/2 + \frac{1}{2}\lg 0,01 = 10,615 \approx 10,6$$

Ví dụ 2 : Tính pH của dung dịch $NaCH_3COO$ 0,1M. Cho $PK_{CH_3COOH} = 4,75$

Giải : Vì Na^+ trung tính nên dung dịch $NaCH_3COO$ được xem là dung dịch của bazơ yếu CH_3COO^- với :

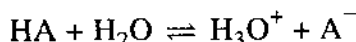
$$pK_{CH_3COO^-} = 14 - pK_{CH_3COOH} = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C = 14 - \frac{1}{2}(9,25) - 0,5 = 8,875 \approx 8,9$$

3. Dung dịch hỗn hợp : Axit và bazơ liên hợp của nó (hay bazơ và axit liên hợp của nó). Dung dịch đệm.

Xét trường hợp dung dịch chứa đồng thời một axit yếu HA nồng độ C_a và bazơ liên hợp A^- của nó dưới dạng muối Na nồng độ $C_m = C_b$. Ví dụ, dung dịch hỗn hợp CH_3COOH và $NaCH_3COO$.

Do sự có mặt đồng thời của HA và A^-, cân bằng điện li của HA :



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

bị chuyển dịch về phía trái. Do đó có thể giả thiết rằng ở trạng thái cân bằng :

$$[HA] = C_a$$

$$[A^-] = C_b = C_m$$

và do đó có thể viết biểu thức của hằng số axit của HA dưới dạng :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+].C_m}{C_a}$$

hay $$[H_3O^+] = \frac{K_a.C_a}{C_m}$$

do đó : $$pH = -lg[H_3O^+] = pK_a - lg\frac{C_a}{C_m} \qquad (a)$$

Hoàn toàn tương tự, đối với dung dịch hỗn hợp bazơ yếu và muối của nó với một axit rất mạnh cặp BH^+/B (chẳng hạn, NH_3 và NH_4Cl), chúng ta có :

$$pH = pK_{BH^+} - lg\frac{C_{BH^+}}{C_B}$$

hay $$pH = 14 - pK_b + lg\frac{C_b}{C_m} \qquad (b)$$

Từ (a) và (b) chúng ta thấy rằng pH của các dung dịch hỗn hợp phụ thuộc vào tỉ lệ nồng độ của các dạng axit và bazơ của các cặp axit – bazơ tương ứng, và do đó, bằng cách thay đổi tỉ lệ này có thể thu được các dung dịch có pH khác nhau.

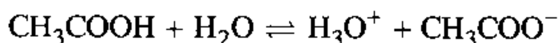
Một tính chất quan trọng của các dung dịch hỗn hợp là *tính đệm*, nghĩa là làm giảm sự biến động pH của dung dịch khi thêm axit hay bazơ vào dung dịch. Chúng ta minh hoạ điều này qua một trường hợp cụ thể, ví dụ dung dịch hỗn hợp CH_3COOH 0,1M và $NaCH_3COO$ 0,1M.

Theo (a) pH của dung dịch này bằng :

$$pH = PK_{CH_3COOH} - \lg\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{NaCH_3COO}}$$

$$= 4,75 - \lg\frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

Nếu thêm HCl vào dung dịch này sao cho nồng độ của nó đạt đến 0,01M thì cân bằng :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

sẽ chuyển dịch về phía trái. Giả sử toàn bộ lượng H_3O^+ thêm vào kết hợp với CH_3COO^- có trong dung dịch để tạo thành CH_3COOH, chúng ta có :

$$[CH_3COOH] = 0,11$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

do đó : $$pH = 4,75 - \lg\frac{0,11}{0,09} = 4,67$$

nghĩa là sự biến động về pH chỉ là : $\Delta pH = 4,75 - 4,67 = 0,08$ đơn vị.

Nhận xét : Nếu thêm lượng axit tương tự vào nước nguyên chất (pH = 7) thì pH của dung dịch sẽ là 2 ; sự biến động về pH là 5 đơn vị).

– Nếu thêm 0,01 mol NaOH vào 1 lít dung dịch trên thì cân bằng điện li của CH_3COOH sẽ chuyển dịch về bên phải. Nói cách khác sẽ có 0,01 mol axit bị trung hoà. Khi đó :

$$[CH_3COOH] = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

Do đó :

$$pH = 4,75 - \lg\frac{0,09}{0,11} = 4,83.$$

Sự thay đổi pH cũng rất bé (0,08 đơn vị).

Các dung dịch đệm HA/A^- được gọi là các hệ đệm axit. Chúng được dùng để điều chỉnh pH trong vùng nhỏ hơn 7. Các dung dịch đệm BH^+/B – các hệ đệm bazơ – được dùng để điều chỉnh pH trong vùng lớn hơn 7.

Các hệ đệm có vai trò rất quan trọng trong hoá học và sinh học. Nhiều phản ứng hoá học, đặc biệt là các phản ứng sinh hoá, chỉ được thực hiện khi pH được duy trì tgrong những giới hạn rất hẹp. Ví dụ pH của máu chỉ được dao động trong khoảng từ 7 đến 7,9 ; pH của nước bọt bằng 6,8, còn pH của dịch dạ dày nằm giữa 1,6 và 1,8. Mọi sự sai lệch khỏi các giá trị tiêu chuẩn này đều được xem là dấu hiệu của bệnh tật, thậm chí là bệnh nguy hiểm chết người.

Phẩm chất của một dung dịch đệm được đánh giá qua *đệm năng* của nó. Đệm năng t là tỉ số giữa lượng bazơ mạnh thêm vào dC_b (đối với dung dịch đệm axit) hay lượng axit mạnh thêm vào dC_a (đối với dung dịch đệm bazơ) và độ thay đổi pH (dpH) của dung dịch đệm :

$$t = \frac{-dC_a}{dpH}$$

$$t = \frac{dC_b}{dpH}$$

Đệm năng càng lớn thì phẩm chất của dung dịch đệm càng cao. Xét dung dịch đệm axit HA/A^- :

Đặt

$$x = \frac{C_m}{C_a + C_m}$$

Khi đó :

$$pH = pK_a - \lg\frac{C_a}{C_m} = pK + \lg\frac{x}{1-x} = pK + \frac{1}{2,3}\ln\frac{x}{1-x}$$

Khi thêm vào dung dịch một lượng kiềm mạnh dC_b biến thiên pH sẽ là :

$$dpH = d\left(\frac{1}{2,3}\ln\frac{x}{1-x}\right) = \frac{1}{2,3}\frac{dx}{(1-x)x}$$

Như vậy :

$$t = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{Cdx}{dpH} \text{ với } C = [HA] + [A^-] = C_a + C_m$$

hay $t = 2,3C.x.(1-x)$

Từ hệ thức này suy ra :

$$t = t_{max}, \text{ khi } x = 0,5 \text{ hay } C_a = C_m.$$

Kết quả tương tự cũng thu được đối với hệ đệm bazơ BH^+/B

5.3.6. Chuẩn độ axit – bazơ

Trong phòng thí nghiệm hoá học việc xác định nồng độ của các dung dịch axit và bazơ thường được thực hiện bằng *phép chuẩn độ*. Thực chất của công việc này là người ta thêm dần một dung dịch axit (hay bazơ) nồng độ đã biết (dung dịch 1) vào một thể tích nhất định của dung dịch bazơ (hay axit) chưa biết nồng độ (dung dịch 2) cho đến khi các axit và bazơ trong hai dung dịch tác dụng vừa đủ với nhau.

Gọi V_1 là thể tích của dung dịch 1 ;

N_1 là nồng độ đương lượng của dung dịch 1 ;

V_2 là thể tích của dung dịch 2 ;

N_2 là nồng độ đương lượng của dung dịch 2 ;

Theo định luật đương lượng, khi các chất phản ứng vừa đủ với nhau, chúng ta có :

$$V_1N_1 = V_2N_2 \qquad (5.1)$$

và do đó :

$$N_2 = \frac{V_1N_1}{V_2}$$

Điểm kết thúc của sự chuẩn độ, khi các chất phản ứng vừa đủ với nhau, được gọi là *điểm tương đương*. Điểm tương đương trong phép chuẩn độ axit – bazơ được phát hiện bằng cách đo pH hay bằng các *chất chỉ thị màu.*

Chúng ta xét sự thay đổi pH trong quá trình chuẩn độ trong 2 trường hợp điển hình :

a – Chuẩn độ một axit mạnh bằng một bazơ mạnh. Ví dụ, chuẩn độ HCl bằng NaOH. Dung dịch NaOH đóng vai trò dung dịch 1, còn dung dịch HCl – dung dịch 2.

Trong dung dịch NaOH : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Trong dung dịch HCl : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Thực chất phản ứng giữa hai dung dịch là :



$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

– Khi $V_1N_1 < V_2N_2$: lượng kiềm thêm vào chưa đủ để tác dụng hết với lượng axit. Axit còn dư.

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg[HCl] = -\lg\frac{V_2N_2 - V_1N_1}{V_1 + V_2} \quad (5.2)$$

– Khi $V_1N_1 = V_2N_2$: điểm tương đương, toàn bộ lượng axit đã bị trung hoà bởi kiềm. Các ion Na^+ và Cl^- là các phần tử trung tính. Do đó dung dịch là trung tính, pH = 7.

– Khi $V_1N_1 > V_2N_2$: lượng kiềm thêm vào lớn hơn lượng axit. Kiềm dư.

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg[OH^-]) = 14 + \lg[OH^-]$$

$$= 14 + \lg\frac{V_1N_1 - V_2N_2}{V_1 + V_2} \quad (5.3)$$

b – Chuẩn độ một axit yếu bằng một bazơ mạnh. Ví dụ, chuẩn độ CH_3COOH bằng dung dịch NaOH. Cũng vẫn những quy ước tương tự mục a.

– Khi $V_1 = 0$, dung dịch CH_3COOH nguyên chất :

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg N_2 \qquad (5.4)$$

– Khi $V_1N_1 < V_2N_2$: axit axetic mới bị trung hoà một phần, nghĩa là trong dung dịch có mặt đồng thời CH_3COOH và CH_3COO^-, chúng ta có dung dịch đệm :

$$pH = pK_a - \lg\frac{C_a}{C_m} = pK_a - \lg\frac{V_2N_2 - V_1N_1}{V_1N_1} \qquad (5.5)$$

– Khi $V_1N_1 = V_2N_2$: điểm tương đương, chúng ta có dung dịch của bazơ của CH_3COO^- :

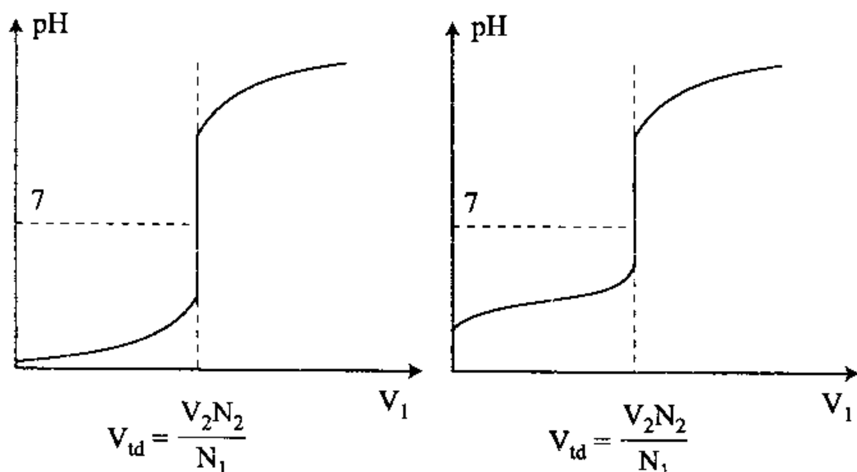
$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C = 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_a) + \frac{1}{2}\lg C$$

$$= 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg\frac{V_2N_2}{V_1 + V_2} \qquad (5.6)$$

– Khi $V_1N_1 > V_2N_2$: kiềm dư. Trong dung dịch có mặt đồng thời kiềm mạnh OH^- và bazơ yếu CH_3COO^-. pH của dung dịch được quyết định bởi OH^- :

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg\frac{V_1N_1 - V_2N_2}{V_1 + V_2} \qquad (5.7)$$

Dựa vào các hệ thức (5.1) – (5.7), khi biểu diễn sự phụ thuộc của pH vào V_1 sẽ thu được các đồ thị, được gọi là *đường cong chuẩn độ* (h. 5.2)



Hình 5.2. Các đường cong chuẩn độ.

a) Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

b) Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh

Nhận xét : Trên các đường cong chuẩn độ, ở điểm tương đương đều có sự nhảy pH. Sự thay đổi đột ngột này của pH được sử dụng để xác định thực nghiệm điểm tương đương. Điểm khác nhau giữa sự chuẩn độ axit mạnh và sự chuẩn độ axit yếu là bước nhảy pH khi chuẩn độ axit yếu bé hơn. Axit càng yếu thì bước nhảy pH càng bé.

Khi chuẩn độ một bazơ bằng một axit, nếu vẽ đồ thị pOH – thể tích dung dịch axit thêm vào, sẽ thu được đường cong chuẩn độ tương tự.

Vì pH = 14 – pOH nên đường cong pH – V_{axit} sẽ đối xứng với đường cong pOH qua trục pH = 7.

5.3.7. Chất chỉ thị màu axit – bazơ

Chất chỉ thị màu axit – bazơ là chất có khả năng thay đổi màu khi thay đổi pH của dung dịch.

Các chất chỉ thị màu là các axit hữu cơ yếu, được kí hiệu là HInd. Sự phân li của chúng trong dung dịch được biểu diễn như sau :

$$HInd + H_2O = H_3O^+ + Ind^-$$

Màu dạng axit — Màu dạng bazơ

trong đó dạng axit HInd và dạng bazơ Ind^- có màu khác nhau.

Từ hằng số ion hoá của HInd

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

có thể viết :

$$[H_3O^+] = K_{HInd}.\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

hay $$pH = pK_{HInd} - lg\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Hệ thức này cho thấy rằng tỉ số nồng độ của các dạng axit và bazơ của chất chỉ thị liên quan với pH của dung dịch :

– Khi $pH = pK_{HInd}$ thì $[HInd] = [Ind^-]$, hai dạng màu axit và bazơ có nồng độ bằng nhau trong dung dịch. Dung dịch mang màu hỗn hợp của hai dạng màu này.

– Khi $pH = pK_{HInd} + 1$ thì $[Ind^-] = 10[HInd]$. Dung dịch mang màu của dạng bazơ INd^-.

– Khi $pH = pK_{HInd} - 1$ thì $[HInd] = 10[Ind^-]$. Dung dịch mang màu của dạng axit HInd.

Như vậy, với chất chỉ thị màu có hằng số axit pK_{HInd}, trong các dung dịch có $pH \geq pK_{HInd} + 1$ chất chỉ thị có màu của dạng bazơ ; trong các dung dịch có $pH \leq pK_{HInd} - 1$ chất chỉ thị có màu của dạng axit ; còn trong vùng $pK_{HInd} - 1 < pH < pK_{HInd} + 1$ chất chỉ thị có màu của dạng trung gian hỗn hợp. Vùng này được gọi là *vùng đổi màu* :

Màu dạng axit	Vùng đổi màu	Màu dạng bazơ	
$pK_{HInd} - 1$	pK_{HInd}	$pK_{HInd} + 1$	pH

Trong bảng 5.3 cho vùng đổi màu của một số chất chỉ thị thường dùng.

***Bảng 5.3.* Vùng đổi màu của một số chất chỉ thị màu axit – bazơ**

Chất chỉ thị màu	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ	pK_{HInd}
Thymol xanh (vùng ĐM 1)	Đỏ	Vàng	2
Metyl vàng	Đỏ	Vàng	3,5
Heliantin (metyl da cam)	Đỏ	Vàng	3,7
Bromphenol xanh	Vàng	Xanh	3,8
Metyl đỏ	Đỏ	Vàng	5,2
Bromphenol đỏ	Vàng	Đỏ	6,0
Bromthymol xanh	Vàng	Xanh	6,8
Phenol đỏ	Vàng	Đỏ	7,2
Thymol xanh (vùng ĐM 2)	Vàng	Xanh	8,8
Phenolphtalein	Không màu	Đỏ	8,9
Thymolphtalein	Không màu	Xanh	9,8
Alizarin vàng	Vàng	Tím	11,0

Các chất chỉ thị màu được dùng để xác định điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ. Điều kiện cần để một chất chỉ thị được dùng cho mục đích này là pK của chất chỉ thị phải nằm trong khoảng nhảy pH của phép chuẩn độ. Ví dụ, khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh khoảng nhảy pH kéo dài từ 3 đến 10, người ta có thể dùng các chất chỉ thị từ metyl da cam đến phenolphtalein để phát hiện điểm tương đương ; còn khi chuẩn độ axit axetic bằng NaOH, khoảng nhảy pH hẹp hơn, chỉ từ 5 đến 10, chất chỉ thị thích hợp nhất là phenolphtalein.

Để xác định gần đúng pH của các dung dịch người ta dùng loại chỉ thị vạn năng. Đó là một hỗn hợp của nhiều chất chỉ thị màu được tẩm lên giấy. Khi muốn xác định pH của một dung dịch người ta nhúng giấy này vào dung dịch rồi so sánh màu trên giấy với thang màu tiêu chuẩn.

Một số nước hoa quả cũng có thể được dùng làm chất chỉ thị màu. Trong bảng 5.4 cho khoảng đổi màu của các chất chỉ thị tự nhiên này.

Bảng 5.4. **Vùng đổi màu của một số chất chỉ thị tự nhiên**

<table>
<tr><th>Chất \ pH</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th></tr>
<tr><td>Nước ép cà chua</td><td colspan="5">Không màu</td><td colspan="2">Vàng</td><td colspan="3">Vàng sẫm</td></tr>
<tr><td>Hành (tây) vàng</td><td colspan="5">Không màu</td><td colspan="5">Vàng</td></tr>
<tr><td>Vỏ táo đỏ</td><td colspan="3">Da cam</td><td colspan="2">Hồng</td><td colspan="5">Vàng xanh</td></tr>
<tr><td>Nước nho ép</td><td colspan="5">Đỏ</td><td colspan="5">Xanh</td></tr>
<tr><td>Nước anh đào ép</td><td colspan="2">Đỏ</td><td colspan="3">Da cam</td><td colspan="2">Nâu</td><td colspan="3">Xanh</td></tr>
<tr><td>Nước cải đỏ ép</td><td>Đỏ</td><td colspan="3">Hồng</td><td>Tía</td><td colspan="3">Xanh da trời</td><td colspan="2">Xanh</td></tr>
<tr><td>Nước quất</td><td>Đỏ</td><td colspan="4">Tía</td><td colspan="5">Xanh</td></tr>
</table>

5.3.8. Cân bằng thuỷ phân

Xét dung dịch của các muối. Phân biệt các trường hợp sau :

a – Muối được tạo thành bởi các bazơ mạnh và các axit mạnh. Ví dụ :

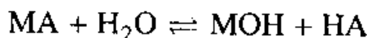
NaCl, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$ v.v... Các cation kim loại và các gốc axit đều là các phần tử trung tính, không có tương tác hoá học nào xảy ra trong dung dịch, dung dịch trung tính, pH = 7.

b – Muối được tạo thành bởi bazơ mạnh và axit yếu. Ví dụ : NaCH3COO, KCN, K_2CO_3, Na_3PO_4 v.v... Các cation kim loại là các phần tử trung tính, trong khi các gốc axit là bazơ liên hợp của các axit yếu. Do đó dung dịch của các muối này xử sự như dung dịch của các bazơ yếu, có pH > 7. Cách tính pH của các dung dịch này trình bày ở mục 5.3.5 (2).

Ghi chú : Như đã nói ở trên, theo quan điểm Bronsted thì dung dịch của các muối loại này được xem là các dung dịch bazơ yếu, pH của chúng được tính theo công thức tổng quát cho các dung dịch bazơ yếu.

Theo quan điểm Arrheius vấn đề này được lí giải như sau :

Nếu kí hiệu muối là MA thì do A^- là gốc của axit yếu cho nên trong dung dịch xảy ra phản ứng :



$$MA + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA$$

Phản ứng này được gọi là *phản ứng thuỷ phân*, ngược với phản ứng trung hoà. Dễ dàng thấy rằng quá trình này là thuận nghịch. Hằng số cân bằng của phản ứng được gọi là hằng số thuỷ phân K_{tp} :

$$K_{tp} = \frac{[MOH][HA]}{[MA]}$$

Vì MA và MOH điện li hoàn toàn, $[MOH] = [OH^-] = [HA]$ nên :

$$K_{tp} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}.\frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

Từ đây suy ra :

$$[OH^-] = \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}.C_m\right)^{\frac{1}{2}}$$

Và do đó :

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{H_2O} - pK_a) + \frac{1}{2}\lg C_m$$
$$= 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg C_m$$

Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đã thu được theo thuyết Bronsted.

Như vậy, nếu sử dụng quan điểm axit – bazơ của Bronsted thì không cần xét riêng hiện tượng thuỷ phân.

c – Muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh. Ví dụ : NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $C_5H_5NH^+Cl^-$ v.v... Các gốc axit X^- là các

phần tử trung tính do đó các dung dịch này được xem là các dung dịch axit yếu BH^+, có pH < 7. Cách tính pH của dung dịch đã trình bày ở mục 5.3.5.

Đối với dung dịch muối của các kim loại, đặc biệt là các kim loại đã hoá trị, "sự thuỷ phân" được giải thích như sau : trong dung dịch các ion kim loại không ở dạng tự do mà là ở dạng ion hiđrat hoá. Chính các ion hiđrat hoá này đóng vai trò axit :



$$M(H_2O)^{n+} \rightleftharpoons (OH)^{(n-1)+} + H^+$$

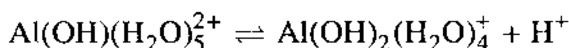
Ví dụ : Sự thuỷ phân của $AlCl_3$ được biểu diễn như sau :



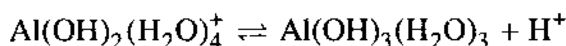
$$AlCl_3 + aq \rightarrow Al(H_2O)_6^{3+} + 3Cl^-.aq$$



$$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+} + H^+$$



$$Al(OH)(H_2O)_5^{2+} \rightleftharpoons Al(OH)_2(H_2O)_4^+ + H^+$$



$$Al(OH)_2(H_2O)_4^+ \rightleftharpoons Al(OH)_3(H_2O)_3 + H^+$$

Do đó kết quả của sự thuỷ phân của các muối kim loại là sự tạo thành các muối bazơ, và cuối cùng là hiđroxit kim loại. Quá trình thuỷ phân càng dễ xảy ra khi hiđroxit kim loại càng khó tan.

d – Muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit yếu. Ví dụ : NH_4CH_3COO, NH_4CN v.v... Dung dịch chứa đồng thời axit yếu BH^+ và bazơ yếu A^-.

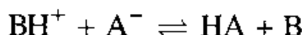
Đối với cặp BH^+/B

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

Đối với cặp HA/A^-

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Các phản ứng xảy ra trong dung dịch là :



$$BH^+ + A^- \rightleftharpoons HA + B$$

Nếu nhân K_1 với K_2, chúng ta có :

$$K_1K_2 = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} \cdot \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]^2 \frac{[A^-][B]}{[BH^+][HA]}$$

Từ phương trình phản ứng, có thể cho rằng :

$$[BH^+] = [A^-]$$

$$[HA] = [B]$$

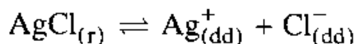
Do đó

$$[H_3O^+]^2 = K_1.K_2$$

hay
$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

5.3.9. Cân bằng trong dung dịch của các chất điện li khó tan. Tích số tan

Chúng ta xét quá trình hoà tan một chất điện li khó tan, ví dụ, AgCl. Ở trạng thái rắn AgCl được cấu thành từ các ion Ag^+ và Cl^-. Khi hoà tan AgCl vào trong nước chính các ion này khuếch tán vào dung dịch. Ngược lại, các ion Ag^+ và Cl^- trong dung dịch khi chuyển động gần bề mặt của AgCl rắn lại có thể tái kết tinh lên pha rắn. Như vậy có thể xem quá trình hoà tan là quá trình cân bằng giữa các ion trong dung dịch và trong pha rắn :



$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(dd)} + Cl^-_{(dd)}$$

với hằng số cân bằng $K = [Ag^+]\,[Cl^-]$.

Mặt khác, vì AgCl là chất điện li khó tan nên toàn bộ phần chất đã tan đều bị điện li, và do đó, nếu gọi s là độ tan (mol/l) của AgCl thì :

$$s = [Ag^+] = [Cl^-]$$

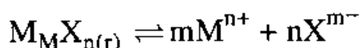
Thay các giá trị này vào biểu thức của hằng số cân bằng, chúng ta có :

$$K = [Ag^+] [Cl^-] = s.s$$

Chính từ đây mà hằng số cân bằng của quá trình hoà tan được mang tên *tích số tan* và được kí hiệu bằng chữ T :

$$T_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-]$$

Một cách khái quát, đối với chất điện li khó tan M_mX_m, mà cân bằng hoà tan được biểu diễn bằng phương trình :



$$M_MX_{n(r)} \rightleftharpoons mM^{n+} + nX^{m-}$$

tích số tan được biểu diễn bằng :

$$T_{M_mX_n} = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n$$

Do bản chất là hằng số cân bằng, tích số tan chỉ phụ thuộc vào bản chất của các chất và nhiệt độ. Bảng 5.5 cho tích số tan của một số chất ở 298K.

***Bảng 5.5.* Tích số tan của một số chất**

Chất	T	Chất	T
$AgBr$	6.10^{-13}	$Cd(OH)_2$	2.10^{-14}
$AgCl$	$1,8.10^{-10}$	CdS	$7,9.10^{-27}$
Ag_2CrO_4	4.10^{-12}	$Cu(OH)_2$	$2,3.10^{-20}$
AgI	$1,1.10^{-16}$	CuS	6.10^{-36}
Ag_2S	6.10^{-50}	$Fe(OH)_3$	$3,8.10^{-38}$
$BaCO_3$	5.10^{-9}	FeS	5.10^{-18}
$BaSO_4$	$1,1.10^{-10}$	HgS	$1,6.10^{-52}$
$CaCO_3$	5.10^{-9}	$PbCl_2$	2.10^{-5}
CaC_2O_4	2.10^{-9}	PbI_2	8.10^{-9}
CaF_2	4.10^{-11}	PbS	1.10^{-27}
$CaSO_4$	$1,3.10^{-4}$	$PbSO_4$	$1,6.10^{-8}$
$Ca_3(PO_4)_2$	1.10^{-29}		

Khi biết tích số tan của một chất người ta xác định được điều kiện kết tủa hay hoà tan chất đó :

– Để cho một chất kết tủa thì tích số nồng độ của các ion của nó trong dung dịch phải lớn hơn tích số tan :

– Để hoà tan một kết tủa thì phải giảm nồng độ các ion của nó trong dung dịch sao cho tích số nồng độ của các ion nhỏ hơn tích số tan.

Ví dụ 1. Độ tan của H_2S trong dung dịch $HClO_4$ 0,003M là 0,1 mol/l. Nếu thêm vào dung dịch này các ion Mn^{2+} và Cu^{2+} sao cho nồng độ của chúng bằng 2.10^{-4} M thì ion nào sẽ kết tủa dưới dạng sunfua, biết $T_{MnS} = 3.10^{-14}$M, $T_{CuS} = 8.10^{-37}$; $K_{H_2S} = 1,3.10^{-21}$.

Giải :

Trong dung dịch $HClO_4$, 0,003 M, $[H^+] = 0,003$ mol/l. Do đó :

$$[S^{2-}] = K_{H_2S}\frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 1,3.10^{-21}.\frac{0,1}{0,003^2} = 1,4.10^{-17}$$

Như vậy : $[Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 2.10^{-4}.1,4.10^{-17} = 2,8.10^{-21}$, nhỏ hơn T_{MnS} nên MnS không kết tủa.

$[Cu^{2+}]\,[S^{2-}] = 2.10^{-4}.1,4.10^{-17} = 2,8.10^{-21}$, lớn hơn T_{CuS} nên *CuS kết tủa.*

Ví dụ 2. Xác định nồng độ NH_4Cl cần thiết để ngăn cản sự kết tủa $Mg(OH)_2$ trong 1 lít dung dịch chứa 0,01 mol NH_3 và 0,001 mol Mg^{2+} biết rằng hằng số ion hoá của NH_3 bằng $1,75.10^{-5}$ và tích số tan của $Mg(OH)_2$ bằng $7,1.10^{-12}$.

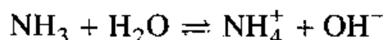
Giải :

Điều kiện cần thiết để kết tủa $Mg(OH)_2$ không tạo thành là :

$$[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 < 7,1.10^{-12}$$

$$\text{hay } [OH^-] < \left[\frac{7{,}1.10^{12}}{[Mg^{2+}]}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{7{,}1.10^{12}}{0{,}001}\right]^{\frac{1}{2}} = 8.10^{-5}$$

Mặt khác, OH^- tham gia vào cân bằng :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

với $$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}75.10^{-5}$$

Để cho $[OH^-] \leq 8.10^{-5}$ nồng độ NH_4^+, tức là nồng độ NH_4Cl cần thiết là :

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl] > \frac{1{,}75.10^{-5}.0{,}01}{8.10^{-5}} = 2{,}2.10^{-3}.$$

5.4. CÂN BẰNG TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH

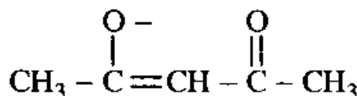
5.4.1. Khái niệm về sự tạo phức

Trong dung dịch, các cation kim loại có thể kết hợp với các anion hay phan tử trung hoà để tạo thành các tập hợp mới là các *phức chất*.

Ví dụ :

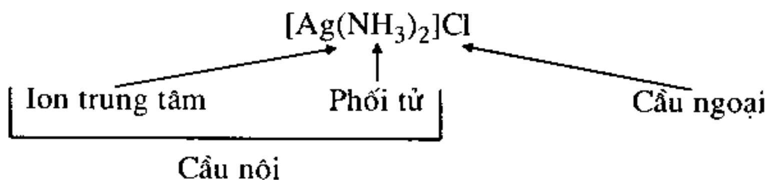
- $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$
- $Pt^{2+} + 2NH_3 + 2Cl^- \rightleftharpoons Pt(NH_3)_2Cl_2$
- $Cr^{3+} + 3acac^- \rightleftharpoons Cr(acac)_3$

ở đây $acac^-$ là ion axetylaxetonat :



$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{C} = CH - \overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C} - CH_3$$

Trong các phức chất, cation kim loại đóng vai trò *ion trung tâm* hay *chất tạo phức* ; các anion hay phân tử trung hoà bao quanh ion trung tâm được gọi là *phối tử*. Tập hợp ion trung tâm và phối tử tạo nên *cầu nội* của phức chất. Tuỳ theo điện tích của ion trung tâm và các phối tử mà cầu nội có thể mang điện tích dương, âm hay không mang điện tích (trung hoà). Trong trường hợp cầu nội mang điện tích thì phức chất còn có thêm *cầu ngoại* là các ion tích điện ngược dấu để trung hoà điện tích của cầu nội. Trong các trường hợp này cầu nội thường được đặt trong dấu móc vuông. Ví dụ, đối với phức chất $[Ag(NH_3)_2]Cl$



Một phối tử, tuỳ thuộc vào bản chất của nó, có thể liên kết với ion trung tâm qua 1, 2, 3, hay nhiều nguyên tử nằm trong thành phần của nó. Trong những trường hợp đó phối tử được gọi là tương ứng là *phối tử một càng, phối tử hai càng, phối tử ba càng* v.v... Số liên kết mà ion trung tâm tạo thành với các phối tử bằng *số phối trí* của nó. Một ion trung tâm có thể có số phối trí khác nhau trong các phức chất khác nhau.

Các phức chất là đối tượng nghiên cứu của ngành *Hoá học phức chất*, là một trong những lĩnh vực phát triển nhất của Hoá học hiện đại. Tầm quan trọng của Hoá học phức chất được quyết định bởi bản chất phức tạp của liên kết hoá học trong các phân tử phức chất. Số lượng lớn ; tính chất đa dạng, phong phú ; ứng dụng rộng rãi trong khoa học và đời sống của các phức chất... cũng là những yếu tố tạo nên tầm quan trọng đó.

5.4.2. Cách gọi tên phức chất

Theo quy ước của Hiệp hội Quốc tế về Hoá học lí thuyết và ứng dụng IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tên của các phức chất được gọi như sau :

– Gọi cation trước, anion sau. Ví dụ :

$K_2[PtCl_6]$ – Kali hecxacloroplatinat (IV) ;

$[Ag(NH_3)_2]NO_3$ – Điamin bạc (I) nitrat.

– Hợp chất trung hoà được gọi tên như cầu nội. Ví dụ :

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ – Trinitrotriammincoban (III).

– Tên phối tử :

+ Phối tử trung hoà – gọi theo tên phân tử. Ví dụ, Pyriđin, Etylenđiamin... Trừ hai ngoại lệ là :

H_2O – gọi là aquơ

NH_3 – gọi là ammin.

+ Các anion được thêm đuôi o. Ví dụ :

Cl^- – cloro, CH_3COO^- – axetato...

+ Các cation – thêm đuôi ium. Ví dụ :

$NH_2NH_3^+$ – hiđrazinium.

– Thứ tự gọi phối tử : Lần lượt gọi anion, phân tử trung hoà, cation.

Trong phạm vi một loại thì gọi phân tử đơn giản trước. Ví dụ :

$[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]XO_4$ – Cloronitrotetraamminplatin(IV) sunfat.

– Để gọi số phối tử mỗi loại dùng các tiếp đầu đi, tri, tetra, penta, hexa... để chỉ 2, 3, 4, 5, 6,... phối tử tưởng ứng. Xem ví dụ đã dẫn.

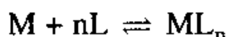
– Tên phức anion kết thúc bằng đuôi –at. Ví dụ :

$K_4[Fe(CN)_6]$ – Kali hexaxyanoferat(II).

– Mức oxi hoá của ion trung tâm được ghi bằng số La mã và đặt trong dấu ngoặc. Xem các ví dụ đã dẫn.

5.4.3. Hằng số cân bằng tạo phức

Gọi M là ion trung tâm, L là phối tử. Giả sử giữa ion trung tâm và phối tử tạo thành phức chất ML_n, cân bằng tạo phức được biểu diễn như sau :



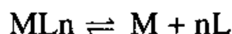
$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

với hằng số cân bằng :

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

K được gọi là *hằng số tạo thành* của phức chất. Dễ dàng thấy rằng khi phức chất càng bền thì cân bằng càng chuyển dịch mạnh về bên phải, hằng số cân bằng càng lớn. Do đó hằng số cân bằng còn được gọi là *hằng số bền* của phức chất và được kí hiệu là K_b.

Đại lượng nghịch đảo của K_b, tức là hằng số cân bằng của quá trình :



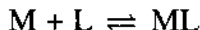
$$MLn \rightleftharpoons M + nL$$

đặc trưng cho quá trình phân li của phức chất, được gọi là *hằng số phân li* hay *hằng số không bền* của phức chất, kí hiệu K_{kb}. Bảng 5.6 cho giá trị của hằng số không bền của một số phức chất

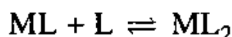
Bảng 5.6. **Hằng số không bền của một số phức chất**

Phức chất	K_{kb}	Phức chất	K_{tb}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9.3.10^{-8}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,5.10^{-30}$
$[Ag(NO_2)_2]^-$	$1,8.10^{-3}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4,0.10^{-42}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1,1.10^{-21}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7,6.10^{-8}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$8,5.10^{-16}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,1.10^{-13}$
$[AgBr_4]^{2-}$	$1,0.10^{-21}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,9.10^{-9}$

Sự tạo thành phức chất ML_n có thể xảy ra theo từng nấc :



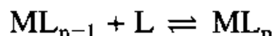
$$M + L \rightleftharpoons ML$$



$$ML + L \rightleftharpoons ML_2$$



. . . .



$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$$

Hằng số cân bằng của mỗi nấc được gọi là *hằng số bền bậc* K_{bi}. Dễ dàng thấy rằng hằng số bền tổng cộng của phức chất K_p bằng tích số các hằng số bền bậc của nó :

$$K_b = K_1.K_2 ... K_n$$

Cùng với việc biết các hằng số cân bằng điện li, hoà tan..., việc biết hằng số cân bằng tạo phức cho phép tính nồng độ của các phần tử có mặt trong dung dịch, xác định điều kiện tạo thành hay hoà tan các kết tủa trong các hệ khi xảy ra đồng thời nhiều quá trình khác nhau.

Ví dụ : Cần thêm bao nhiêu NH_3 vào dung dịch Ag^+ 0,004 M để ngăn chặn sự kết tủa của AgCl khi $[Cl^-] = 0{,}001M$? $T_{AgCl} = 1{,}8.10^{-10}$, K_{kb} của $Ag(NO_3)_2^+$ bằng 6.10^{-8}.

Giải : Để kết tủa AgCl không tạo thành, trong dung dịch nồng độ Ag^+ không được vượt quá :

$$[Ag^+] = \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{0{,}001} = 1{,}8.10^{-7}$$

Muốn vậy phải thêm một lượng NH_3 sao cho :

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{kb} = 6{,}10^{-8}$$

Trong đó $[Ag(NH_3)_2]^+ = 0{,}004 - 1{,}8.10^{-7} \approx 0{,}004$

Như vậy

$$[NH_3]^2 = \frac{K_{kb}.[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+]} = \frac{6.10^{-8}.0{,}004}{1{,}8.10^{-7}} = 1{,}33.10^{-3}$$

hay $[NH_3] = 0,036$.

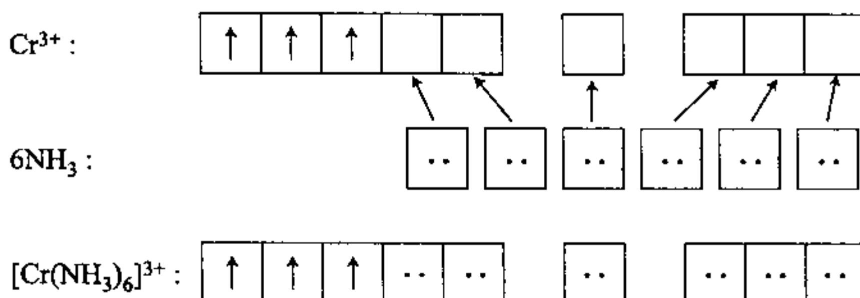
Vì để tạo phức với 0,004 M Ag^+ cần có 2.0,004 = 0,008 M NH_3, cho nên lượng NH_3 cần thêm toàn bộ là :

$$0,036 + 0,008 = 0,044M$$

5.4.4. Giải thích sự tạo phức theo quan điểm axit – bazơ của Lewis

Sự tạo thành các phức chất có thể được giải thích một cách định tính và đơn giản bằng quan điểm axit – bazơ của Lewis, theo đó phản ứng tạo phức được xem là một loại phản ứng axit – bazơ, trong đó ion kim loại đóng vai trò axit, còn các phối tử đóng vai trò bazơ. Chúng ta minh hoạ điều này qua một ví dụ cụ thể, sự tạo thành phức chất $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

Ion trung tâm Cr^{3+} với cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^o\ 3d^3$, có 6 obitan trống có khả năng nhận các cặp electron là 3d(2), 4s(1) và 4p(3). Mặt khác, mỗi phân tử NH_3 có 1 cặp electron không liên kết, có khả năng cho. Do đó liên kết trong phân tử $Cr(NH_3)_6^{3+}$ được tạo thành bằng cách 6 phối tử NH_3 cho 6 cặp electron vào 6 obitan trống của ion trung tâm để tạo thành 6 *liên kết phối trí* hay *liên kết cho – nhận*. Sự tạo thành các liên kết được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



Sự tạo thành các liên kết trong các phân tử phức chất khác cũng được giải thích tương tự.

5.5. DUNG DỊCH KEO

5.5.1. Những tính chất cơ bản của các dung dịch keo

Như đã nói ở trên, dung dịch keo là một loại hệ phân tán trong đó kích thước của các phần tử phân tán nằm trong khoảng từ 1 đến 100nm. Đó là những tập hợp phân tử hay những đại phân tử (protit, lipit, gluxit) có thể đi qua giấy lọc thường nhưng bị giữ bởi những vật liệu siêu lọc (xenlophan, pecgamen...), không tự sa lắng và không nhìn thấy được bằng kính hiển vi quang học. Những hệ này được gọi là *hệ phân tán cao* hay *son*.

Tuỳ theo bản chất của môi trường phân tán người ta phân biệt *hiđro son* hay keo nước (môi trường là nước) và *aero son* hay *keo khí* (môi trường khí, khói và sương mù là những keo khí điển hình), trong đó các hệ keo nước là phổ biến hơn và quan trọng hơn.

Đặc điểm quan trọng nhất của các dung dịch keo là tính hoạt động bề mặt. Như đã biết, các nguyên tử hay phân tử nằm trong lòng chất bị hút đồng đều về mọi phía, trong khi các phân tử trên bề mặt chỉ bị hút bởi các phân tử bên trong. Hiện tượng này tạo nên *sức căng bề mặt* hay *năng lượng bề mặt*. Các hệ keo, do có độ phân tán cao nên có diện tích bề mặt lớn và do đó có năng lượng bề mặt lớn.

Chúng ta thử xem diện tích bề mặt tăng như thế nào khi chuyển một chất từ dạng khối rắn thành dạng các hạt keo. Giả sử có một vật rắn hình lập phương, mỗi cạnh 1cm. Tổng diện tích bề mặt của nó là $6cm^2$. Nếu chia nhỏ vật này thành những khối lập phương có cạnh bằng 10^{-8}m, tổng diện tích bề mặt của các khối nhỏ này sẽ bằng :

$$s = \left(\frac{10^{-2}}{10^{-8}}\right)^3 .6.1.10^{-16}m^2 = 600m^2$$

Như vậy điện tích bề mặt tăng lên $600/6.10^{-2.2} = 10^6$ lần.

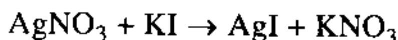
Tính hoạt động bề mặt quyết định tính bám dính của các loại keo dán, tính tẩy rửa của xà phòng và chất tẩy rửa tổng hợp, điện tích của hạt keo và nhiều hiện tượng khác.

Các dung dịch keo khuếch tán ánh sáng và gây nên *hiện tượng Tindan*. Đó là do kích thước của các hạt keo (1 đến 100nm) bé hơn độ dài sóng của các tia sáng trong vùng nhìn thấy (400 đến 800nm). Hiện tượng Tinđan được dùng để nhận biết các dung dịch keo. Trong thực tế hiện tượng Tinđan quan sát được khi chiếu đèn pha lên bầu trời có sương mù hay chiếu chùm tia sáng vào một căn phòng có bụi hay khói.

Sự khuếch tán ánh sáng của các hệ keo phụ thuộc vào kích thước hạt keo. Hạt keo có kích thước càng bé thì càng khuếch tán tốt ánh sán có độ dài sóng bé, và ngược lại. Điều này giúp ta giải thích màu của bầu trời lúc hoàng hôn.

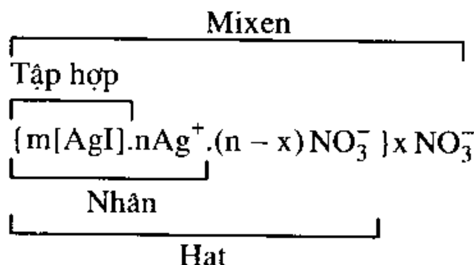
5.5.2. Cấu tạo của hạt keo

Nói chung, các hạt keo là những tập hợp phức tạp. Vì có kích thước đáng kể và có bề mặt riêng lớn, các hạt keo hấp phụ các phần tử khác có mặt trong hệ để tạo thành những tập hợp, gọi là mixen. Cấu tạo của mixen phụ thuộc vào bản chất của chất tạo keo và thành phần của hệ. Chẳng hạn, keo AgI được tạo thành trong phản ứng :



$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$$

gồm những mixen có cấu tạo như sau :



Tâm của mixen là "tập hợp", là phần chính của mixen, bao gồm một số phân tử AgI. Tập hợp này hấp phụ một số (n) ion Ag^+ để tạo thành nhân của mixen m[AgI].nAg^+ tích điện dương và do đó hệ keo này được gọi là *keo dương*. Nhân được tạo thành này lại hấp phụ các *đối ion* NO_3^-. Một phần đối ion (n–x) liên kết bền với nhân, phần còn lại (x ion) liên kết yếu hơn, thường ở dạng khuếch tán. Do các đối ion khuếch tán không liên kết cố định nên các hạt keo tích điện. Các hạt keo cùng loại mang điện tích cùng dấu, chúng đẩy nhau, làm cho các hạt keo không thể kết hợp với nhau để gây nên hiện tượng *keo tụ*.

Khi thêm các chất điện li vào các dung dịch keo, điện tích của các hạt keo bị trung hoà đi, sự keo tụ xảy ra, các hạt keo kết hợp lại với nhau thành những tập hợp lớn, không tồn tại ở trạng thái lơ lửng được nữa mà bị sa lắng thành kết tủa. Các chất điện li gây ra sự keo tụ được gọi là *tác nhân keo tụ*. Sự sa lắng phù sa ở các cửa sông là ví dụ điển hình của sự keo tụ dưới tác dụng của chất điện li : nước sông chứa phù sa dưới dạng các hạt keo. Ở cửa sông, nước sông hoà vào nước biển, các chất điện li trong nước biển làm cho các hạt keo đất bị keo tụ và sa lắng, tạo nên các bãi bồi ở cửa sông. Việc "đánh phèn" để làm trong nước cũng theo cơ chế tương tự.

Sự đông tụ của *keo ưa nước* và *keo kỵ nước* xảy ra khác nhau. Keo ưa nước là hệ keo mà pha phân tán và môi trường phân tán có tương tác với nhau. Người ta cho rằng trong các hạt keo ưa nước có chứa các phân tử nước. Ngược lại, trong các hệ keo kị nước, hạt keo và môi trường không tương tác với nhau. Khi keo tụ các hạt keo kị nước tạo thành kết tủa và sa lắng, còn các hạt keo ưa nước thì tạo thành một khối nhầy, không linh động, giống như thạch, được gọi là *gen*. Sự tạo thành gen xảy ra khi làm đông tụ các dung dịch keo gielatin, lòng trắng trứng, khi thêm H_2SO_4 vào dung dịch Na_2SiO_3 v.v...

5.5.3. Điều chế các dung dịch keo

1. Phương pháp cơ học

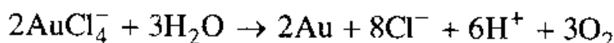
Khi nghiền chất phân tán đến kích thước của hạt keo trong môi trường phân tán sẽ thu được dung dịch keo. Các quá trình công nghệ ở quy mô lớn thường dùng phương pháp này, ví dụ, khi sản xuất bùn ở các nhà máy xi măng, sản xuất dung dịch khoan v.v...

Sự tạo thành các dung dịch keo trong thiên nhiên chủ yếu xảy ra dưới tác động của các yếu tố cơ học như sự rửa trôi, sự bào mòn v.v...

2. Phương pháp hoá học

Có thể điều chế các dung dịch keo bằng các phản ứng hoá học khác nhau. Ví dụ :

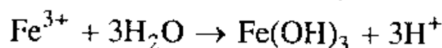
– Dung dịch keo vàng được điều chế bằng phản ứng :



$$2AuCl_4^- + 3H_2O \rightarrow 2Au + 8Cl^- + 6H^+ + 3O_2$$

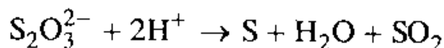
Vàng kim loại được giải phóng ra dưới dạng keo, dung dịch có màu tím sẫm.

– Dung dịch keo sắt (III) hiđroxxit được điều chế bằng cách thuỷ phân dung dịch $FeCl_3$ (khi đun nóng) :



$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

- Dung dịch keo lưu huỳnh được tạo thành khi axit hoá dung dịch natritiosunfat :



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S + H_2O + SO_2$$

5.5.4. Ứng dụng của các dung dịch keo

Trạng thái keo của vật chất rất đa dạng và rất phong phú. Các lĩnh vực ứng dụng của các dung dịch keo rất rộng rãi.

Hầu như tất cả các thực phẩm và các hợp phần của chúng (chất béo, protit, hiđrat cacbon) là các chất keo. Những thành phần chính của cơ thể như máu, dịch tế bào, các cơ, xương, da,

tóc... đều chứa các chất keo. Do đó việc nghiên cứu sinh hoá liên quan chặt chẽ với việc nghiên cứu các chất ở trạng thái keo.

Khói, sương mù, không khí bị ô nhiễm, nước tự nhiên, nước thải..., những thứ gắn liền với môi trường sống cũng là những hệ keo. Do đó việc xử lí môi trường cũng liên quan đến vật lí và hoá học của các hệ keo.

Nếu lưu ý rằng màu sắc đẹp đẽ của nhiều loại đá quý được tạo nên bởi trạng thái keo của một số kim loại và chất màu trong các tinh thể trong suốt được tạo thành trong thiên nhiên thì có thể nói rằng ngay trong cuộc sống, thường ngày con người cũng hay "va chạm" với trạng thái keo, từ xà phòng, chất tẩy rửa, keo dán... đến những đồ trang sức quý giá như hồng ngọc, sa phia...

Như vậy việc nghiên cứu các hệ keo là có ý nghĩa cả về phương diện khoa học cũng như về phương diện thực tiễn.

Bài tập

1. Tính nồng độ mol (M) và nồng độ đương lượng (N) của dung dịch H_2SO_4 đặc (96%) có khối lượng riêng bằng 1,84 g/ml.

2. Tính thể tích dung dịch HNO_3 32% (d = 1,20g/cm^3) cần thiết để điều chế 300 ml dung dịch 0,2N.

3. Tính thể tích dung dịch $FeSO_4$ 0,1N cần để khử 4,0g $KMnO_4$ trong một dung dịch đã được axit hoá bằng H_2SO_4.

4. Để phản ứng vừa đủ với 50ml dung dịch Na_2CO_3 cần dùng 56,3 ml dung dịch HCl 0,102N. Hỏi khi thêm dư $CaCl_2$ vào 100ml dung dịch Na_2CO_3 nói trên người ta sẽ thu được bao nhiêu gam kết tủa ?

5. Áp suất hơi của nước ở 28°C là 3,78 kPa. Tính áp suất hơi ở 28°C của dung dịch chứa 68g đường saccarozơ trong 1000 g nước.

6. Một dung dịch hemoxyanin (một loại protein) của cua biển được điều chế bằng cách hoà tan 0,75g hemoxyanin trong

125 ml nước. Ở 4^oC, trong thí nghiệm về hiện tượng thẩm thấu người ta thấy cột dung dịch trong ống mao quản dâng lên 2,6 mm. Khối lượng riêng của dung dịch là 1,00 g/ml. Xác định khối lượng phân tử của hemoxyanin.

7. Ở 25^oC độ điện li của dung dịch amoniac 0,01M là 4,1%. Tính : a) Nồng độ của các ion OH^- và NH_4^+ ;

b) Nồng độ của NH_3 không phân li ;

c) Hằng số điện li của amoniac :

d) Nồng độ ion OH^- khi thêm 0,009 mol NH_4Cl vào 1 lít dung dịch trên ;

e) Nồng độ ion OH^- của dung dịch điều chế bằng cách hoà tan 0,01 mol NH_3 và 0,005 mol HCl trong một lít nước (coi như thể tích không thay đổi).

8. Tính nồng độ của dung dịch axit axetic khi độ điện li của nó là 2,0%. Cho K_a của CH_3COOH bằng $1,75.10^{-5}$.

9. Tính độ điện li của dung dịch HCN 1,00M, biết $K_{HCN} = 6,2.10^{-10}$.

10. Tính nồng độ ion H^+ trong dung dịch chứa đồng thời axit cloaxetic (nồng độ 0,01 M) và muối natri cloaxetat (nồng độ 0,002 M). Hằng số axit của axit cloaxetic bằng $1,36.10^{-3}$.

11. Tính nồng độ các ion H^+ và CH_3COO^- trong dung dịch chứa đồng thời HCl (0,05M) và CH_3COOH (0,1M). $K_{CH_3COOH} = 1,75.10^{-5}$.

12. Tính nồng độ ion H^+ trong dung dịch 0,01 M HCOOH ($K_a = 1,8.10^{-4}$) và 0,1 M HOCN ($K_a = 3,3.10^{-4}$).

13. Tính nồng độ các ion H^+ và OH^- trong dung dịch CH_3COOH 0,01 M, biết độ điện li của axit trong dung dịch này bằng 1,31%.

14. Tính pH của dung dịch HCl $5,0.10^{-8}$ M.

15. Tính độ thuỷ phân của dung dịch NH_4Cl 0,1 M, biết hằng số bazơ của NH_3 bằng $1,75.10^{-5}$.

16. K_a của CH_3COOH bằng $1,75.10^{-5}$. 40ml một dung dịch CH_3COOH 0,01 M được chuẩn độ bằng một dung dịch NaOH 0,02 M. Tính pH của các dung dịch thu được sau khi thêm :

a) 3,0 ml ; b) 10 ml ; c) 20 ml và d) 30 ml dung dịch NaOH.

17. Một chất chỉ thị màu có K_a bằng $3,0.10^{-5}$. Dạng axit có màu đỏ, dạng bazơ có màu xanh. Chất chỉ thị sẽ có màu đỏ khi dạng axit chiếm 75% và có màu xanh khi dạng bazơ chiếm 75%. Để chuyển màu từ đỏ sang xanh pH phải thay đổi mấy đơn vị ?

18. Người ta điều chế một dung dịch đệm bằng cách hoà tan 0,02 mol axit propionic và 0,015 mol natri propionat trong nước rồi đưa thể tích đến 1 lít. pH của dung dịch đệm này bằng bao nhiêu ? pH của dung dịch thay đổi như thế nào khi thêm 10^{-5} mol HCl vào 10 ml dung dịch đệm và khi thêm 10^{-5} mol NaOH vào 20 ml dung dịch đệm ? K_a của axit propionic bằng $1,34.10^{-5}$.

19. Độ tan của Ag_2CrO_4 trong nước bằng 0,022 g/l. Xác định tích số tan của nó.

20. Nồng độ ion Ag^+ của một dung dịch bằng 4.10^{-3} mol/l. Tính nồng độ ion Cl^- cần thiết để kết tủa AgCl. Tích số tan của AgCl ở 25°C bằng $1,8.10^{-10}$.

21. Xác định độ tan của AgCN trong một dung dịch đệm với pH = 3. Tích số tan của AgCN bằng $2,2.10^{-16}$ và hằng số điện li của HCN bằng $6,2.10^{-10}$.

22. Xác định độ tan của AgSCN trong dung dịch NH_3 0,003 M, biết $T_{AgSCN} = 1,1.10^{-12}$, hằng số phân li của $Ag(NH_3)_4^+$ bằng 6.10^{-8}.

23. Cho $T_{AgSCN} = 1,1.10^{-12}$, $T_{AgBr} = 5.10^{-13}$. Xác định độ tan của mỗi muối khi chúng có mặt đồng thời trong dung dịch.

Chương VI

PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ. HOÁ HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

6.1. PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

6.1.1. Một số định nghĩa và khái niệm về phản ứng oxi hoá – khử

– Như đã biết, *phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố tham gia vào thành phần phân tử của các chất trong hệ phản ứng.*

– Trong một phản ứng oxi hoá – khử luôn luôn có hai quá trình song hành là sự oxi hoá và sự khử, trong đó :

+ *Sự oxi hoá là sự nhường electron ;*

+ *Sự khử là sự nhận electron.*

Một cách tương ứng :

+ Chất nhường electron được gọi là *chất khử*, nó *bị oxi hoá.*

+ Chất nhất electron được gọi là *chất oxi hoá*, nó bị *khử.*

– Trong quá trình phản ứng oxi hoá – khử, số oxi hoá của chất oxi hoá giảm xuống, còn số oxi hoá của chất khử tăng lên.

– *Số oxi hoá* của các nguyên tố trong thành phần phân tử của các chất được quy ước *bằng điện tích ở nguyên tử của nguyên tố được xét, khi cặp electron dùng chung lệch về phía nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện cao hơn.* Theo quy ước này thì :

+ Đối với các hợp chất ion, chứa các ion đơn nguyên tử, số oxi hoá của các nguyên tố bằng chính điện tích của ion tương ứng được tạo thành từ các nguyên tử của chúng. Ví dụ :

Trong KBr, hợp chất ion được tạo thành từ K^+ và Br^-, số oxi hoá của kali là +1, số oxi hoá của Br là −1.

Trong Fe_2O_3 hợp chất ion được tạo thành từ Fe^{3+} và O^{2-}, số oxi hoá của Fe là +3, số oxi hoá của oxi là −2.

+ Đối với các phân tử và ion đa nguyên tử, liên kết cộng hoá trị, số oxi hoá của các nguyên tố được tính theo nguyên tắc đã nêu trên. Về nguyên tắc, để xác định số oxi hoá phải biết cấu tạo phân tử và độ âm điện tương đối của các nguyên tố. Tuy nhiên, trong thực tế, có thể xác định số oxi hoá của các nguyên tố trong các hợp chất thông thường khi sử dụng các tiêu chuẩn sau :

1. Hiđro thường có số oxi hoá bằng 1, trừ trường hợp các hiđrua kim loại, trong đó hiđro có số oxi hoá bằng −1 ;

2. Oxi thường có số oxi hoá bằng −2, trừ trường hợp F_2O (+2) và các peoxit (−1) ;

3. Tổng số số oxi hoá của tất cả các nguyên tố của phân tử bằng không ; còn tổng tương ứng của một ion thì bằng điện tích của nó.

Ví dụ 1. Xác định số oxi hoá của các nguyên tố ở dạng đơn chất.

Trong phân tử của các đơn chất, liên kết được tạo thành giữa các nguyên tử cùng loại, cặp electron dùng dhung không lệch về phía một nguyên tử nào cả, do đó điện tích của tất cả các nguyên tử đều bằng không, và do đó *số oxi hoá của các nguyên tố ở dạng đơn chất bằng không*.

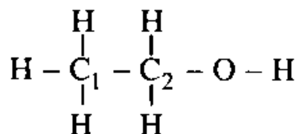
Ví dụ 2. Xác định số oxi hoá của C trong $H_2C_2O_4$ (axit oxalic).

Gọi x là số oxi hoá của C. Theo các tiêu chuẩn 1, 2 và 3, chúng ta có :

$$2x + 2(+1) + 4(-2) = 0$$

Do đó $$x = +\frac{6}{2} = 3$$

Ví dụ 3. Xác định số oxi hoá trung bình của C trong C_2H_5OH. Từ cấu tạo phân tử của C_2H_5OH :



chúng ta thấy :

+ Đối với C_1 : 3 cặp electron ở 3 liên kết H–C đều lệch về phía C (âm điện hơn), còn cặp electron ở liên kết C–C thì chia đều giữa hai nguyên tử C. Như vậy C_1 có số oxi hoá bằng –3.

+ Đối với C_2 : 2 cặp electron ở 2 liên kết C–H lệch về phía C ; cặp electron ở liên kết C–O lệch về phía O, còn cặp electron ở liên kết C–C thì chia đều. Do đó C_2 có số oxi hoá bằng –1.

Số oxi hoá trung bình của C trong C_2H_5OH bằng

$$[(-3) + (-1)] : 2 = -2$$

Kết quả này cũng thu được bằng cách tính như ở ví dụ 2 :

$$2x + 6(+1) + 1(-2) = 0$$

$$2x = -4$$

$$x = -2$$

Nhận xét : Khi xét số oxi hoá của C trong dãy các dẫn xuất thế clo của CH_4 :

Dẫn xuất :	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CH_1Cl_3	CCl_4
Số oxi hoá :	–4	–2	0	+2	+4

chúng ta thấy việc thay thế H bằng những nguyên tử Cl có độ âm điện cao hơn làm tăng số oxi hoá của C, nghĩa là tương ứng với sự oxi hoá dần dần metan.

Ngược lại, khi kết hợp dần dần hiđro, nguyên tố có độ âm điện thấp hơn C, vào CO_2, chúng ta thu được dãy dẫn xuất có số oxi hoá giảm dần :

Dẫn xuất :	CO_2	HCOOCH	HCHO	CH_3OH
Số oxi hoá :	+4	+2	0	–2

nghĩa là tương ứng với sự khử dần dần CO_2.

Như vậy, sự kết hợp nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện cao hơn tương ứng với sự oxi hoá, còn sự kết hợp với nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện thấp hơn tương ứng với sự khử. Kiểu phản ứng oxi hoá – khử này thường gặp trong hoá học hữu cơ, đặc biệt là trong các quá trình sinh hoá, trong đó sự khử hay sự oxi hoá thường được thực hiện bằng cách kết hợp hay loại bỏ một nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào đó.

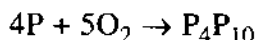
6.1.2. Phân loại các phản ứng oxi hoá – khử

Có thể chia các phản ứng oxi hoá khử đã biết thành 3 loại : phản ứng giữa các phân tử, phản ứng dị li và phản ứng nội phân tử.

a – Các phản ứng giữa các phân tử

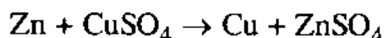
Trong các phản ứng oxi hoá – khử giữa các phân tử sự chuyển electron xảy ra giữa các phân tử khác nhau. Đây là loại phản ứng oxi hoá – khử phổ biến nhất. Một số ví dụ :

– Sự kết hợp giữa các nguyên tố :

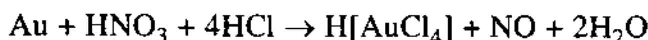


$$4P + 5O_2 \rightarrow P_4P_{10}$$

– Phản ứng giữa kim loại với các hợp chất :

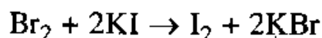


$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

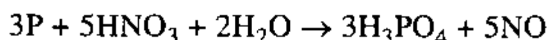


$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

– Phản ứng giữa phi kim với các hợp chất :

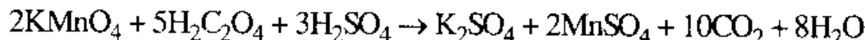


$$Br_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KBr$$



$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

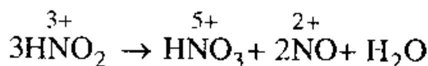
– Phản ứng giữa các hợp chất :



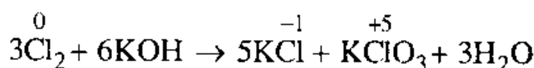
$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

b – Các phản ứng dị li

Trong phản ứng này một chất phân li thành hai chất khác, trong đó một chất ở mức oxi hoá cao hơn và một chất ở mức oxi hoá thấp hơn. Ví dụ :



$$3H\overset{3+}{N}O_2 \rightarrow H\overset{5+}{N}O_3 + 2\overset{2+}{N}O + H_2O$$

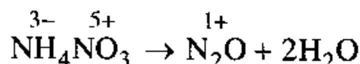


$$3\overset{0}{Cl_2} + 6KOH \rightarrow 5K\overset{-1}{Cl} + K\overset{+5}{Cl}O_3 + 3H_2O$$

c – Các phản ứng nội phân tử

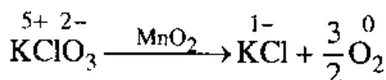
Trong các phản ứng này sự chuyển electron xảy ra giữa các nguyên tử của các nguyên tố cùng nằm trong một phân tử. Ví dụ :

– Sự phân huỷ NH_4NO_3 khi đun nóng :



$$\overset{3-}{N}H_4\overset{5+}{N}O_3 \rightarrow \overset{1+}{N_2}O + 2H_2O$$

– Sự phân huỷ $KClO_3$ dưới tác dụng xúc tác MnO_2 khi đun nóng :

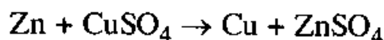


$$K\overset{5+}{Cl}\overset{2-}{O_3} \xrightarrow{MnO_2} K\overset{1-}{Cl} + \frac{3}{2}\overset{0}{O_2}$$

Các phản ứng loại b và c còn được gọi là phản ứng tự oxi hoá – khử.

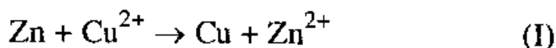
6.1.3. Cặp oxi hoá – khử. Thế khử của các cặp oxi hoá – khử

Xét phản ứng oxi hoá – khử đơn giản điển hình :



$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

Như đã biết, thực tế phản ứng xảy ra trong dung dịch là :



$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (I)$$

trong đó có hai quá trình song hành :

– Sự oxi hoá kẽm :



$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \qquad (1)$$

– Sự khử các ion Cu^{2+} :



$$2Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (2)$$

và phản ứng (I) là tổng của hai nửa phản ứng (1) và (2).

Nếu viết lại nửa phản ứng (1) dưới dạng phản ứng khử :



$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn \qquad (3)$$

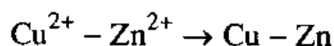
Lúc bấy giờ (I) được xem là hiệu của hai nửa phản ứng (2) và (3) :



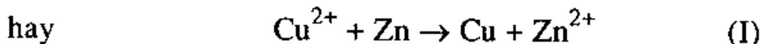
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (2)$$



$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn \qquad (3)$$



$$Cu^{2+} - Zn^{2+} \rightarrow Cu - Zn$$



hay $$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (I)$$

Trong các phương trình (2) và (3) các ion Cu^{2+} và Zn^{2+} có khả năng nhận electron, được gọi là *dạng oxi hoá*, kí hiệu Ox ; còn các nguyên tử Cu, Zn có khả năng cho electron, được gọi là *dạng khử*, kí hiệu Kh.

Các đôi Cu^{2+} – Cu, Zn^{2+} – Zn, liên hệ với nhau bằng cách phương trình kiểu (2) và (3), tạo thành các *cặp oxi hoá – khử*, và được biểu diễn dưới dạng tổng quát :



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh \qquad (4)$$

Dễ dàng thấy rằng trong một cặp Ox/Kh, nếu dạng oxi hoá càng dễ nhận electron (tức là, chất oxi hoá càng mạnh) thì dạng khử càng khó cho electron (tức là, chất khử càng yếu), và ngược lại. Chẳng hạn, đối với cặp Cu^{2+}/Cu, ion Cu^{2+} dễ nhận electron, nó là chất oxi hoá mạnh, thì nguyên tử Cu khó mất electron, nó là chất khử yếu. Ngược lại, đối với cặp Zn^{2+}/Zn, ion Zn^{2+}, khó nhận electron, nó là chất oxi hoá yếu, và do đó, Zn dễ cho

electron, nó là chất khử mạnh. Chính vì vậy mà Cu^{2+} (chất oxi hoá mạnh) tác dụng với Zn (chất khử mạnh) để tạo thành Cu (chất khử yếu) và Zn^{2+} (chất oxi hoá yếu), làm cho phản ứng (I) xảy ra theo chiều từ trái sang phải, chứ không thể xảy ra theo chiều ngược lại.

Như vậy, bằng cách viết các nửa phản ứng dưới dạng phản ứng khử, chúng ta có thể tổng quát hoá các phản ứng oxi hoá – khử như sau :

– Mọi phản ứng oxi hoá – khử đều gồm hai cặp Ox/Kh :



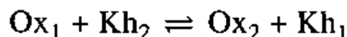
$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Kh_1 \qquad (5)$$



$$Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Kh_2 \qquad (6)$$

(Để cho việc trình bày được đơn giản chúng ta tạm thời chỉ xét trường hợp $n_1 = n_2 = n$. Trường hợp $n_1 \neq n_2$ sẽ được xét sau).

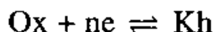
– Nếu Ox_1 là chất oxi hoá mạnh hơn Ox, tức là Kh_2 là chất khử mạnh hơn Kh_1, thì phản ứng xảy ra là :



$$Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Kh_1$$

Như vậy vấn đề xác định chiều của phản ứng oxi hoá – khử sẽ được giải quyết khi biết cường độ tương đối của các cặp oxi hoá – khử tương ứng.

Cường độ của một cặp oxi hoá – khử được đặc trưng bởi *thế khử* của nó. Khi Ox là chất oxi hoá mạnh (thu electron mạnh) thì Kh là chất khử yếu (giữ electron mạnh), cân bằng :



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

chuyển dịch về bên phải, hằng số cân bằng có giá trị lớn và do đó ΔG càng âm.

Mặt khác, theo (2.35) :

$$\Delta G = A'$$

Ở đây công có ích A' là công chuyển n mol electron trong điện trường có hiệu số điện thế ΔE :

A' = −nFΔE (theo quy ước của NĐH, A' âm khi hệ sinh công) với F : điện tích của 1 mol electron = 96500C, được gọi là *hằng số Faraday* ; *ΔE* : hiệu số điện thế giữa dạng khử và dạng oxi hoá, được gọi là *thế khử* của cặp, thông thường được kí hiệu bằng E.

Như vậy :

$\Delta G = -nFE$

Từ (6.1) thấy rằng khi cặp Ox – Kh càng mạnh, thế đẳng áp – đẳng nhiệt càng có giá trị âm lớn và thế khử càng có giá trị dương lớn. Bảng 6.1 cho giá trị thế khử tiêu chuẩn của một số cặp oxi hoá – khử (T = 298K, P = 101325 Pa, [Ox] = [Kh] = 1 mol/l)

***Bảng 6.1*. Thế khử tiêu chuẩn của một số cặp oxi hoá – khử**

Dạng oxi hoá	+ ne	Dạng khử	E°, V
Ag^+	1	Ag ↓	+0,7994
AgBr ↓	1	Ag ↓ + Br^-	+0,071
AgCl ↓	1	Ag ↓ + Cl^-	+0,224
AgI ↓	1	Ag ↓ + I^-	−0,152
Ag_2S ↓	2	2Ag ↓ + S^{2-}	−0,71
Al^{3+}	3	Al ↓	−1,66
$Al(OH)_4^-$	3	Al ↓ + $4OH^-$	−2,35
$H_3AsO_4 + 2H^+$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
Au^{3+}	2	Au^+	+1,41
Au^{3+}	3	Au ↓	+1,50
Au^+	1	Au ↓	+1,68
Ba^{2+}	2	Ba ↓	−2,90
Be^{2+}	2	Be ↓	−1,85
$[Be(OH)_4]^{2-}$	2	Be ↓ + $4OH^-$	−2,62

Dạng oxi hoá	+ ne	Dạng khử	E°, V
$NaBiO_3 \downarrow + 4H^+$	2	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	+1,8
Br_2	2	$2Br^-$	+1,087
$2HBrO + 2H^+$	2	$Br_2 + 2H_2O$	+1,6
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$CH_3CHO + 2H^+$	2	C_2H_5OH	+0,19
$HCOOH + 2H^+$	2	$HCHO$	−0,01
$CH_3COOH + 2H^+$	2	CH_3CHO	−0,12
$CO_2 \uparrow + 2H^+$	2	$HCOOH$	−0,20
$2CO_2 \uparrow + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	−0,49
Ca^{2+}	2	$Ca \downarrow$	−2,87
Cd^{2+}	2	$Cd \downarrow$	−0,402
Ce^{3+}	3	$Ce \downarrow$	−2,33
Cl_2	2	$2Cl^-$	+1,359
$2HOCl + 2H^+$	2	$Cl_2 \uparrow + H_2O$	+1,63
$2HClO_2 + 6H^+$	2	$Cl_2 \uparrow + 4H_2O$	+1,63
$2ClO_3^- + 12H^+$	10	$Cl_2 + 6H_2O$	+1,47
$2ClO_4^- + 16H^+$	14	$Cl_2 + 8H_2O$	+1,39
Co^{3+}	1	Co^{2+}	1,84
Co^{2+}	2	$Co \downarrow$	−0,28
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	−0,41
Cr^{3+}	3	$Cr \downarrow$	−0,74
$Cr(OH)_4^-$	3	$Cr \downarrow + 4OH^-$	−1,2
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Cu^{2+}	2	$Cu \downarrow$	+0,337
$F_2 \uparrow$	2	$2F^-$	+2,87
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771

Dạng oxi hoá	+ ne	Dạng khử	E°, V
Fe^{3+}	3	Fe ↓	–0,036
Fe^{2+}	2	Fe ↓	–0,440
FeO_4^{2-} $8H^+$	3	$Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,9
Ga^{3+}	3	Ga ↓	–0,56
Ge^{2+}	2	Ge ↓	0,0
GeO_2 ↓ + $4H^+$	4	Ge ↓ + $2H_2O$	–0,15
$2H^+$	2	H_2 ↑	0,0000
$2H^+$ (10^{-7}M)	2	H_2 ↑	–0,414
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77
$HO_2^- + H_2O$	2	$3OH^-$	+0,88
Hg^{2+}	2	Hg ↓	+0,850
Hg_2^{2+}	2	Hg ↓	+0,792
I_2 ↓	2	$2I^-$	0,536
$2HIO + 2H^+$	2	I_2 ↓ $2H_2O$	+1,45
$2IO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19
K^+	1	K ↓	–2,925
La^{3+}	3	La ↓	–2,52
Li^+	1	Li ↓	–3,03
Mg^{2+}	2	Mg ↓	–2,37
$Mg(OH)_2$	2	Mg ↓ + $2OH^-$	–2,69
Mn^{2+}	2	Mn ↓	–1,19
MnO_2 ↓ + $4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
MnO_4^-	1	MnO_4^{2-}	+0,56
$MnO_4^- + 4H^+$	3	MnO_2 ↓ + $2H_2O$	+1,69
$MnO_4^- + 2H_2O$	3	MnO_2 ↓ + $4OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51

Dạng oxi hoá	+ ne	Dạng khử	E°, V
$N_2\uparrow + 8H^+$	6	$2NH_4^+$	+0,26
$N_2\uparrow + 8H_2O$	6	$2NH_4OH + 6OH^-$	–0,74
$HNO_2 + H^+$	1	$NO\uparrow + H_2O$	+0,99
$2HNO_2 + 6H^+$	6	$N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,44
$HNO_2 + 7H^+$	6	$NH_4^+ + 2H_2O$	+0,86
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2\uparrow + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO\uparrow + 2H_2O$	+0,96
$2NO_3^- + 12H^+$	10	$N_2 + 6H_2O$	+1,24
$NO_3^- + 10H^+$	8	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
Na^+	1	$Na\downarrow$	–2,713
Ni^{2+}	2	$Ni\downarrow$	–0,23
$O_2\uparrow + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,229
$O_2\uparrow + 4H^+$ (10^{-7}M)	4	$2H_2O$	+0,815
$O_2\uparrow + 2H_2O$	4	$4OH^-$	+0,401
$O_2\uparrow + 2H^+$	2	H_2O_2	+0,682
$H_3PO_4 + 2H^+$	2	$H_3PO_3 + H_2O$	–0,276
Pb^{2+}	2	$Pb\downarrow$	–0,126
$PbO_2\downarrow + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
Pt^{2+}	2	$Pt\downarrow$	≈+1,2
$PtCl_4^{2-}$	2	$Pt\downarrow + 4Cl^-$	+0,73
$PtCl_6^{2-}$	2	$PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,720
Rb^+	1	$Rb\downarrow$	–2,93
$S\downarrow$	2	S^{2-}	–0,48
$S\downarrow + 2H^+$	2	$H_2S\uparrow$	+0,14
$S_4O_6^{2-}$	2	$S_2O_3^{2-}$	+0,09
$2H_2SO_3 + 2H^+$	4	$S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40

Dạng oxi hoá	+ ne	Dạng khử	E°, V
$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$SO_4^{2-} + H_2O$	2	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
$SO_4^{2-} + 8H^+$	6	$S\downarrow + 4H_2O$	+0,36
$S_2O_8^{2-}$	2	$2SO_4^{2-}$	+2,0
$Sb_2O_5\downarrow + 6H^+$	4	$2SbO^+ + 3H_2O$	+0,58
$SbO_3^- + H_2O$	2	$SbO_2^- + 2OH^-$	–0,43
Sc^{3-}	3	$Sc\downarrow$	–2,08
$SeO_4^{2-} + H_2O$	2	$SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05
$SiO_3^{2-} + 3H_2O$	4	$Si\downarrow + 6OH^-$	–1,7
Sn^{2+}	2	$Sn\downarrow$	–0,140
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15
Sr^{2+}	2	$Sr\downarrow$	–2,89
$TeO_4^{2-} + H_2O$	2	$TeO_3^{2-} + 2OH^-$	>+0,4
Ti^{2+}	2	$Ti\downarrow$	–1,63
$TiO_2\downarrow + 4H^+$	4	$Ti\downarrow + 2H_2O$	–0,86
U^{3+}	3	$U\downarrow$	–1,8
U^{4+}	1	U^{3+}	–0,64
UO_2^{2+}	2	$UO_2\downarrow$	+0,45
$UO_2^{2+} + 4H^+$	2	$U^{4+} + 2H_2O$	+0,33
V^{2+}	2	$V\downarrow$	–1,18
V^{3+}	1	V^{2+}	–0,255
$VO_2^+ + 2H^+$	1	$VO^{2+} + H_2O$	+0,9994
$H_2VO_4^- + 4H^+$	1	$VO^{2+} + 3H_2O$	+1,31
$WO_4^{2-} + 8H^+$	6	$W\downarrow + 4H_2O$	+0,05
Zn^{2+}	2	$Zn\downarrow$	–0,7628
$ZrO^{2+} + 2H^+$	4	$Zr\downarrow + H_2O$	–1,57

Về mặt nhiệt động học E đặc trưng cho trạng thái cân bằng của phản ứng khử nên được gọi là *thế khử*. Trong thực tế E còn được gọi là *thế oxi hoá – khử* (ngụ ý đặc trưng cho quá trình oxi hoá – khử nói chung) hay *thế điện cực* (ngụ ý việc xác định thực nghiệm thế khử của các cặp được thực hiện bằng cách đo thế của các điện cực tương ứng, sẽ xét sau). Ba cách gọi tên này là tương đương với nhau.

Từ (6.1) và hệ thức :

$$\Delta G = \Delta G^o + RTlnQ$$

Chúng ta có : $-nFE = -nFE^o + RTlnQ$

hay

$$E = E^o - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad (6.2)$$

Áp dụng cho phản ứng (4) khi T = 298K, thay các giá trị bằng số của R và F, và chuyển ln thành lg, chúng ta được :

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\lg\frac{[Kh]}{[Ox]} \qquad (6.3)$$

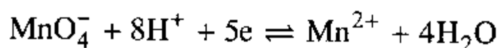
(6.2) là dạng tổng quát và (6.3) là dạng cụ thể của phương trình Nernst (Necxtơ) mô tả sự phụ thuộc của thế khử của một cặp oxi hoá – khử vào nồng độ của dạng oxi hoá và dạng khử của nó. E^o là thế khử tiêu chuẩn của cặp.

Đối với các cặp kiểu $M^{n+} + ne = M$. Ở đây M là nguyên tử kim loại ; M^{n+} là ion kim loại tương ứng, dạng khử là các nguyên tử kim loại ở thể rắn, nồng độ của dạng khử [Kh] chỉ phụ thuộc vào số nguyên tử nằm trên bề mặt nên được xem là cố định, biểu thức Nernst có dạng :

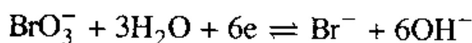
$$E = E^o + \frac{0,059}{n}\lg[M^{n+}] \qquad (6.4)$$

Chú ý : Các công thức (6.3) và (6.4) chỉ áp dụng cho các trường hợp khi chỉ có dạng oxi hoá và dạng khử tham gia phản ứng.

Trong nhiều trường hợp các ion H^+ và OH^- cũng tham gia phản ứng hay được tạo thành như là sản phẩm của phản ứng. Ví dụ :



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$$

Trong các trường hợp này các thừa số nồng độ của các ion tương ứng (với luỹ thừa thích hợp) cũng có mặt trong phương trình Nernst. Ví dụ, đối với hai trường hợp nêu trên :

$$\text{Cặp } MnO_4^- / Mn^{2+} : E = E^o - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$\text{Cặp } BrO_3^- / Br^- : E = E^o - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[Br^-][OH^-]^6}{[BrO_3^-]}$$

6.1.4. Chiều của phản ứng oxi hoá – khử

Giả sử có hai cặp oxi hoá – khử :



$$Ox_1 + ne \rightleftharpoons Kh_1 \qquad (1) \text{ với thế khử } E_1$$

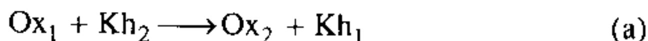


$$Ox_2 + ne \rightleftharpoons Kh_2 \qquad (2) \text{ với thế khử } E_2$$

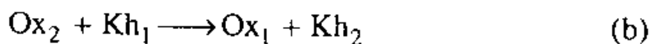
Giả thiết rằng $E_1 > E_2$. Xác định chiều của phản ứng xảy ra khi trộn các dạng khử và dạng oxi hoá của cả hai cặp.

Giải :

Có hai khả năng phản ứng có thể xảy ra :



$$Ox_1 + Kh_2 \longrightarrow Ox_2 + Kh_1 \qquad (a)$$

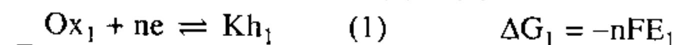


$$Ox_2 + Kh_1 \longrightarrow Ox_1 + Kh_2 \qquad (b)$$

Giả sử phản ứng xảy ra theo (a). Dễ dàng thấy rằng :

$$(a) = (1) - (2)$$

$$-\begin{array}{lll} Ox_1 + ne \rightleftharpoons Kh_1 & (1) & \Delta G_1 = -nFE_1 \\ Ox_2 + ne \rightleftharpoons Kh_2 & (2) & \Delta G_2 = -nFE_2 \end{array}$$



$$Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Kh_1 \ (a) \qquad \Delta G_a = -nF(E_1 - E_2)$$

Khi $E_1 > E_2$ thì $\Delta G_a < 0$, phản ứng (a) là tự diễn biến.

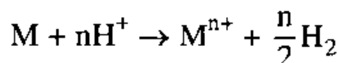
Bằng cách tương tự chúng ta sẽ chứng minh được rằng phản ứng (b) không xảy ra được vì có $\Delta G_b > 0$.

Như vậy, *khi có hai cặp oxi hoá – khử với thế khử tương ứng là E_1 và E_2, nếu $E_1 > E_2$ thì phản ứng xảy ra theo kiểu (a) trong đó Ox_1 đóng vai trò chất oxi hoá, còn Kh_2 đóng vai trò chất khử.*

Ví dụ áp dụng 1. Từ các dữ kiện của bảng 6.1 chứng minh rằng các kim loại có thể khử âm ở điều kiện tiêu chuẩn có thể đẩy được hiđro ra khỏi dung dịch axit, với $[H^+] = 1M$.

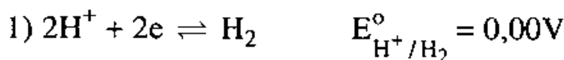
Giải :

Phản ứng đẩy hiđro của các kim loại được biểu diễn như sau :

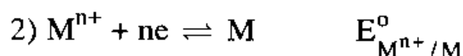


$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}H_2$$

Ở đây các ion H^+ đóng vai trò chất oxi hoá, các nguyên tử kim loại M đóng vai trò chất khử, phản ứng bao gồm hai nửa phản ứng :



1) $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad E^o_{H^+/H_2} = 0{,}00V$



2) $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M \qquad E^o_{M^{n+}/M}$

Để thu được phương trình phản ứng tổng cộng chúng ta lấy phương trình 1) nhân với $\frac{n}{2}$ rồi sau đó trừ đi phương trình 2). Khi đó biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt của phản ứng sẽ là :

$$\Delta G = \frac{n}{2}\Delta G_2 - \Delta G_2$$

$$= -\frac{n}{2}.2F.E^o_{H^+/H_2} - (-nFFe^o_{M^{n+}/M})$$

$$= -nF(E^o_{H^+/H_2} - E_{M^{n+}/M}).$$

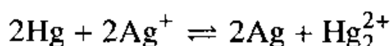
Để cho phản ứng xảy ra ΔG phải nhỏ hơn không. Muốn vậy phải có :

$$E^o_{H^+/H} - E^o_{M^{n+}/M} > 0$$

Vì $E^o_{H^+/H_2} = 0$, điều kiện trên chỉ thoả mãn khi $E^o_{M^{n+}/M} < 0$. Như vậy tất cả các kim loại có thế khử âm đều có thể đẩy được hiđro ra khỏi các dung dịch axit ở điều kiện tiêu chuẩn. Ngược lại, các kim loại có thế khử dương không có khả năng đó, hơn nữa, chúng có thể bị hiđro đẩy ra khỏi dung dịch muối của chúng. Điều này giúp chúng ta hiểu được bản chất của dãy hoạt động của các kim loại (dãy Beketop) :

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg...

Ví dụ áp dụng 2. Xác định chiều của phản ứng :



$$2Hg + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2Ag + Hg_2^{2+}$$

Ở các điều kiện sau :

a) $[Ag^+] = 10^{-4}$ mol/l ; $[Hg_2^{2+}] = 0{,}1$ mol/l.

b) $[Ag^+] = 0{,}1$ mol/l ; $[Hg_2^{2+}] = 10^{-4}$ mol/l.

Giải :

Phản ứng đã cho gồm hai nửa phản ứng :



$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg \qquad E^o_1 = 0{,}79V,$$



$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \qquad E^o_2 = 0{,}80V.$$

Theo điều kiện của bài toán phản ứng không ở điều kiện tiêu chuẩn vì nồng độ của các ion khác 1 mol/l. Do đó, để xác định chiều của phản ứng cần phải tính thế khử của các cặp ở các điều kiện đã cho.

a) Thế khử của cặp Ag^+/Ag theo (6.4)

$$E_{Ag^+/Ag} = E^o_2 + 0{,}059\lg[Ag^+] = 0{,}80 + 0{,}059\lg 10^{-4} = 0{,}56V ;$$

Thế khử cặp Hg_2^{2+}/Hg :

$$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E_1^o + \frac{0,059}{2}lg[Hg_2^{2+}] = 0,79 + \frac{0,059}{2}lg0,1 = 0,76V.$$

Như vậy, $E_{Hg_2^{2+}/Hg} > E_{Ag^+/Ag}$. Theo 1.4, các ion Hg_2^{2+} đóng vai trò chất oxi hoá. Phản ứng xảy ra theo chiều từ phải sang trái.

b) $E_{Ag^+/Ag} = 0,80 + 0,059lg0,1 = 0,74V$

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,79 + \frac{0,059}{2}lg10^{-4} = 0,67V$$

Trong trường hợp này $E_{Hg_2^{2+}/Hg} < E_{Ag^+/Ag}$ các ion Ag^+ lại đóng vai trò chất oxi hoá, phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải.

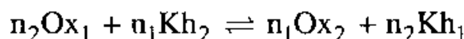
6.1.5. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá – khử

Xét phản ứng oxi hoá – khử gồm hai cặp oxi hoá – khử ở dạng tổng quát

1) $Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Kh_1$ $\qquad E_1 = E_1^o - \frac{RT}{n_1F}ln\frac{[Kh_1]}{[Ox_1]}$

2) $Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Kh_2$ $\qquad E_2 = E_2^o - \frac{RT}{n_2F}ln\frac{[Kh_2]}{[Ox_2]}$

Phản ứng trong hệ được biểu diễn bằng phương trình :



$$n_2Ox_1 + n_1Kh_2 \rightleftharpoons n_1Ox_2 + n_2Kh_1$$

Với $\quad \Delta G = n_2\Delta G_1 - n_1\Delta G_2$

$$= -n_2n_1FE_1 - (-n_1n_2FE_2)$$

$$= -n_2n_1F(E_1 - E_2)$$

Khi phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng $\Delta G = 0$, tức là $(E_1 - E_2) = 0$, hay $E^1 = E^2$. Như vậy, lúc cân bằng chúng ta có :

$$E_1^o - \frac{RT}{n_1F}\ln\frac{[KH_1]}{[Ox_1]} = E_2^o - \frac{RT}{n_2F}\ln\frac{[KH_2]}{[Ox_2]}$$

Thực hiện sự chuyển vế đối với các số hạng, chúng ta có :

$$E_1^o - E_2^o = \frac{RT}{n_1F}\ln\frac{[KH_1]}{[Ox_1]} - \frac{RT}{n_2F}\ln\frac{[KH_2]}{[Ox_2]}$$

Nhân cả hai vế với n_1n_2 rồi tiến hành những biến đổi toán học tương ứng, chúng ta thu được :

$$n_1n_2(E_1^o - E_2^o) = \frac{RT}{F}\ln\frac{[Kh_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2}[Kh_2]^{n_1}}$$

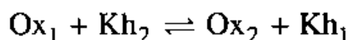
Biểu thức sau ln chính là hằng số cân bằng của phản ứng.

Do đó :

$$\ln K = \frac{n_1n_2F(E_1^o - E_2^o)}{RT} \qquad (6.5)$$

hay $$\lg K = \frac{n_1n_2(E_1^o - E_2^o)}{0{,}059} \qquad (6.6)$$

Chú ý : khi $n_1 = n_2 = n$, phản ứng có dạng :



$$Ox_1 + Kh_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Kh_1$$

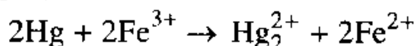
với

$$K = \frac{[Ox_2][Kh_1]}{[Ox_1][Kh_2]}$$

và $$\lg K = \frac{n(E_1^o - E_2^o)}{0{,}059} \qquad (6.7)$$

Ví dụ : Người ta thêm dư thuỷ ngân lỏng vào dung dịch Fe^{3+} $1{,}0.10^{-3}$M. Lúc cân bằng chỉ còn 4,6 phần trăm Fe ở dạng Fe^{3+} (ở 298K). Biết thế khử tiêu chuẩn của Fe^{3+}/Fe^{2+}

bằng 0,77V, tính thế khử của cặp Hg_2^{2+}/Hg nếu phản ứng duy nhất xảy ra trong hệ là :



$$2Hg + 2Fe^{3+} \rightarrow Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+}$$

Giải :

$$[Fe^{3+}] = (0,046)\ (1,0.10^{-3}) = 4,6.10^{-5}$$

$$[Fe^{2+}] = (1 - 0,046)\ (1,0.10^{-3}) = 9,5.10^{-4}$$

$$[Hg_2^{2+}] = 1/2\ [Fe^{2+}] = 4,8\ .\ 10^{-4}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng bằng :

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = \frac{4,8.\ 10^{-4}\ .\ (9,5\ .\ 10^{-4})^2}{(4,6\ .\ 10^{-5})^2} = 0,205$$

Theo (6.6) :

$$\lg K = \frac{1\ .\ 2\left(E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{Hg_2^{2+}/Hg}\right)}{0,059}$$

hay

$$E^o_{Hg^{2+}/Hg} = \frac{2E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,059\lg K}{2} = 0,791V.$$

6.1.6. Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử

Như đã nhấn mạnh ở trên, trong một phản ứng oxi hoá – khử luôn luôn có hai quá trình song hành là sự oxi hoá và sự khử, chất oxi hoá nhận tất cả các electron mà chất khử cho.

Do đó, *cơ sở của việc cân bằng các phản ứng oxi hoá – khử là số electron mà chất khử cho bằng số electron mà chất oxi hoá nhận.*

Có một số phương pháp cân bằng các phương trình phản ứng oxi hoá – khử, trong đó phương pháp được dùng phổ biến nhất là *phương pháp ion – electron*. Ưu thế của phương pháp này là

ở chỗ tuyệt đại đa số các phản ứng oxi hoá – khử xảy ra trong dung dịch, ở đó phần lớn các chất oxi hoá và chất khử tồn tại ở dạng ion. Hơn nữa, thế khử của các cặp oxi hoá – khử (Bảng 6.1) được xác định theo phản ứng trong dung dịch nước, và như đã biết, việc biết thế khử của các cặp cho phép xác định chiều của phản ứng, nghĩa là xác định các chất phản ứng và các sản phẩm chính của phản ứng.

Việc cân bằng các phương trình phản ứng oxi hoá – khử theo phương pháp ion – electron được thực hiện qua các bước sau :

1) Viết sơ đồ phản ứng gồm các chất phản ứng và các sản phẩm chính của phản ứng, phân tích sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố để xác định chất oxi hoá và chất khử ;

2) Viết và cân bằng các nửa phản ứng đối với chất oxi hoá và chất khử.

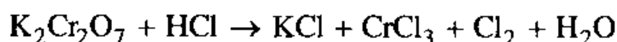
3) Nhân các nửa phản ứng trên với các con số tương ứng sao cho số electron mà chất khử cho bằng số electron mà chất oxi hoá nhận. Muốn tìm các con số này trước hết người ta tìm bội số chung nhỏ nhất (BSCNN) của các số electron trao đổi trong các nửa phản ứng, sau đó chia BSCNN này cho các số electron ở các nửa phản ứng, các thương số thu được sẽ là các con số tương ứng cần phải nhân vào các nửa phản ứng.

4) Lấy phương trình (đã nhân) chứa chất oxi hoá trừ đi phương trình (đã nhân) chứa chất khử, chuyển về các số hạng để thu được phương trình ion cân bằng của phản ứng.

5) Để có phương trình phân tử cân bằng người ta thêm các ion tương ứng vào cả hai vế của phương trình ion vừa thu được, có tính đến dạng tồn tại của các chất phản ứng và sản phẩm trong hệ phản ứng cụ thể được xét.

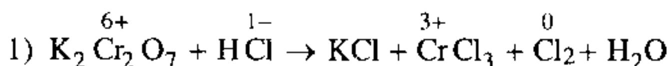
Chúng ta xét hai ví dụ minh hoạ :

Ví dụ 1. Cân bằng phương trình phản ứng :



$$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow KCl + CrCl_3 + Cl_2 + H_2O$$

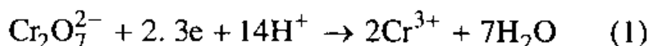
Giải :



$$1)\ K_2\overset{6+}{Cr_2}O_7 + H\overset{1-}{Cl} \rightarrow KCl + \overset{3+}{Cr}Cl_3 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$$

Như vậy, $K_2Cr_2O_7$ hay đúng hơn $Cr_2O_7^{2-}$ là chất oxi hoá, HCl hay đúng hơn Cl^- là chất khử.

2) Nửa phản ứng đối với chất oxi hoá :



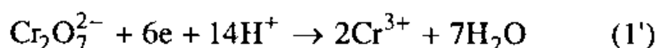
$$Cr_2O_7^{2-} + 2.\,3e + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (1)$$

Nửa phản ứng đối với chất khử :



$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \quad (2)$$

3) BSCNN bằng 6. Do đó phải nhân (1) với 1, nhân (2) với 3. Từ đó chúng ta có :

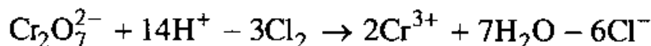


$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (1')$$



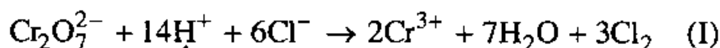
$$3Cl_2 + 6e \rightarrow 6Cl^- \quad (2')$$

4) Lấy (1') trừ đi (2') :



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ - 3Cl_2 \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O - 6Cl^-$$

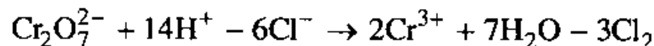
Chuyển vế đối với các số hạng có dấu trừ (–) :



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Cl_2 \quad (I)$$

Đây là phương trình ion thu gọn cân bằng, phản ánh thực chất của phản ứng xảy ra trong hệ.

5) Theo điều kiện của bài tập, các chất phản ứng là $K_2Cr_2O_7$ và HCl. Do đó đi kèm với một ion $Cr_2O_7^{2-}$ phải có hai ion K^+ ; đi kèm với $14H^+$ phải có $14Cl^-$. Thêm các ion còn thiếu vào hai vế của (I), chúng ta có :

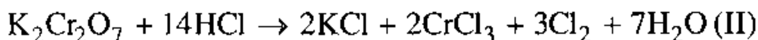


$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ - 6Cl^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O - 3Cl_2$$



$$2K^+ \quad + 8Cl^- \qquad\qquad 2K^+ \quad + 8Cl^-$$

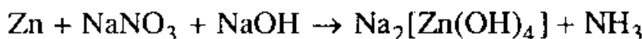
Hay :



$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O \quad (II)$$

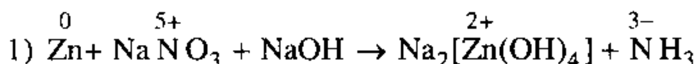
(II) là phương trình phản ứng cần tìm.

Ví dụ 2. Cân bằng phương trình phản ứng :



$$Zn + NaNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

Giải :



1) $$\overset{0}{Zn} + Na\overset{5+}{N}O_3 + NaOH \rightarrow Na_2[\overset{2+}{Zn}(OH)_4] + \overset{3-}{N}H_3$$

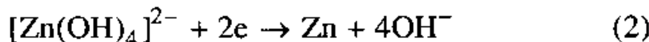
Chất oxi hoá : NO_3^- ; Chất khử : Zn.

2) Nửa phản ứng đối với chất oxi hoá :



$$NO_3^- + 8e + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 9OH^- \qquad (1)$$

Nửa phản ứng đối với chất khử :

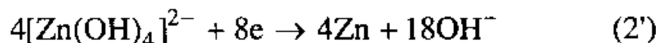


$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4OH^- \qquad (2)$$

3) BSCNN bằng 8. Do đó phải nhân (1) với 1, nhân (2) với 4. Từ đó chúng ta có :

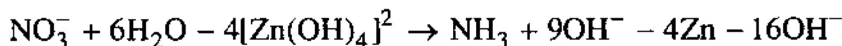


$$NO_3^- + 8e + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 9OH^- \qquad (1')$$



$$4[Zn(OH)_4]^{2-} + 8e \rightarrow 4Zn + 18OH^- \qquad (2')$$

4) Lấy (1') trừ đi (2') và thực hiện sự chuyển vế đối với các số hạng mang dấu âm, chúng ta thu được :



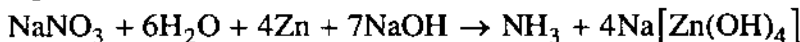
$$NO_3^- + 6H_2O - 4[Zn(OH)_4]^2 \rightarrow NH_3 + 9OH^- - 4Zn - 16OH^-$$

hay :



$$NO_3^- + 6H_2O + 4Zn + 7OH^- \rightarrow NH_3 + 4Zn(OH)_4^{2-}$$

5) Thêm $8Na^+$ vào cả hai vế của phương trình phản ứng, chúng ta có :



$$NaNO_3 + 6H_2O + 4Zn + 7NaOH \rightarrow NH_3 + 4Na[Zn(OH)_4]$$

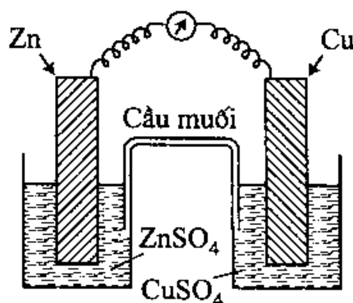
Đây chính là phương trình cần tìm.

6.2. HOÁ HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

6.2.1. Pin Ganvani

1. Cấu tạo của pin Cu – Zn

Nhúng một thanh đồng vào một dung dịch muối đồng (chẳng hạn, dung dịch $CuSO_4$ 1M) và một thanh kẽm vào một dung dịch muối kẽm (dung dịch $ZnSO_4$ 1M). Nối hai dung dịch bằng một cái "cầu muối", là một ống thuỷ tinh hình chữ U, chứa đầy dung dịch bão hoà của một chất điện li nào đó, ví dụ KCl, KNO_3, NH_4NO_3 v.v..., rồi nối hai thanh kim loại bằng dây dẫn điện, qua một điện kế (Hình 6.1).



Hình 6.1. Sơ đồ của pin Ganvani Cu – Zn

Khi quan sát điện kế chúng ta thấy kim điện kế bị lệch. Điều đó chứng tỏ rằng trong mạch có dòng điện. Hệ thống này làm việc như một nguồn điện, nó sản sinh ra dòng điện một chiều và được đặt tên là *pin điện hoá* hay *pin Ganvani*.

2. Giải thích hoạt động của pin

– Pin gồm hai phần có cấu tạo giống nhau là một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Mỗi phần được gọi là một nửa pin. Chúng ta hãy xét nửa pin gồm thanh kẽm nhúng trong dung dịch muối kẽm.

Như đã biết, kẽm là một kim loại, các electron hoá trị của nó khá tự do và do đó các nguyên tử kẽm dễ dàng mất các electron này để trở thành các ion dương :

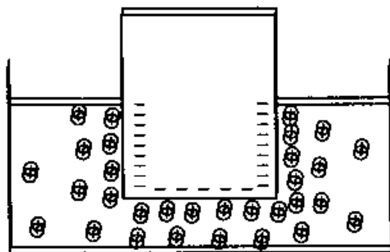


$$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+} \qquad (1)$$

Khi nhúng thanh kẽm vào trong dung dịch, quá trình (1) xảy ra đối với các nguyên tử nằm trên bề mặt. Các ion Zn^{2+} được tạo

thành khuếch tán vào dung dịch, còn các electron thì nằm lại trên thanh kim loại. Kết quả là các ion Zn^{2+} tích tụ ở trong dung dịch, làm cho dung dịch tích điện dương, còn sự tích tụ electron ở thanh kẽm làm cho thanh kẽm tích điện âm, và do đó, giữa thanh kẽm và dung dịch tạo thành một *lớp điện kép* (hình 6.2), tương tự như một tụ điện, trong đó một bản được tạo thành bởi các ion Zn^{2+} và một bản được tạo thành bởi các nguyên tử Zn.

Nếu lưu ý rằng các ion Zn^{2+} và các nguyên tử Zn là dạng oxi hoá và dạng khử của cặp oxi hoá – khử Zn^{2+} / Zn thì dễ dàng thấy rằng hiệu số điện thế giữa hai bản của lớp điện kép chính là thế khử của cặp oxi hoá – khử Zn^{2+} / zn.



Hình 6.2. Sự hình thành lớp điện kép ở bề mặt tiếp xúc kim loại – dung dịch.

Điều tương tự cũng xảy ra đối với nửa pin gồm thanh đồng nhúng trong dung dịch muối đồng.

Như vậy, một nửa pin, tuỳ thuộc vào bản chất của km loại và nồng độ của ion kim loại trong dung dịch, sẽ có một điện thế xác định. Một hệ như vậy được gọi là một *điện cực*. Khi nối hai điện cực có điện thế khác nhau bằng dây dẫn điện sẽ xảy ra quá trình cân bằng điện thế giữa hai điện cực, và do đó làm xuất hiện dòng điện trong mạch.

Đối với pin Cu – Zn đang xét, điện cực Cu có thế cao hơn, electron sẽ chuyển từ thanh Zn sang thanh Cu. Điều này gây ra các hệ quả sau :

a) Ở điện cực Zn, cân bằng (1) sẽ chuyển dịch về bên phải để bù lại số electron bị chuyển đi. Nói cách khác, quá trình oxi hoá kẽm tiếp tục xảy ra ;

b) Ở điện cực Cu, do có thêm electron từ điện cực Zn chuyển sang, cân bằng :



$$Cu - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+} \qquad (2)$$

Sẽ chuyển dịch về bên trái. Các ion Cu^{2+} trong dung dịch đến bề mặt thanh đồng để nhận electron :



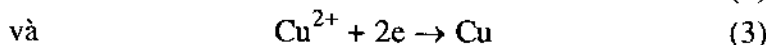
$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (3)$$

chuyển thành Cu kim loại và bám vào thanh Cu. Nói cách khác ở đây xảy ra quá trình khử các ion Cu^{2+}.

Như vậy, về toàn bộ, trong pin xảy ra các quá trình :

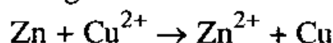


$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \qquad (1)$$



và $$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (3)$$

Nghĩa là xảy ra phản ứng :



$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Như vậy, trong pin Cu – Zn đã xảy ra phản ứng oxi hoá – khử giống như phản ứng xảy ra khi cho kẽm kim loại tác dụng trực tiếp với dung dịch $CuSO_4$. Việc bố trí tách biệt hai cặp oxi hoá – khử cho phép lợi dụng sự truyền electron giữa chất khử và chất oxi hoá để sản sinh ra dòng điện. Như vậy, *pin là dụng cụ cho phép sử dụng sự trao đổi electron trong các phản ứng oxi hoá – khử để sản sinh ra dòng điện*. Người ta nói trong các pin này hoá năng đã được chuyển thành điện năng và vì vậy chúng được gọi là các pin điện hoá.

c) Sự chuyển dịch cân bằng (1) sẽ tích tụ các ion Zn^{2+} ở điện cực Zn, còn sự chuyển dịch cân bằng (3) sẽ làm tích tụ các ion SO_4^{2-} ở điện cực Cu. Hiện tượng này cản trở hoạt động của pin. Để khắc phục hiện tượng này người ta phải nối hai dung dịch bằng cầu muối. Nhờ có cầu này các ion có thể chuyển động từ dung dịch này sang dung dịch khác, các quá trình (1) và (2) xảy ra liên tục, tức là pin hoạt động liên tục cho đến khi thanh Zn tan hết hay các ion Cu^{2+} kết tủa hết.

Về phương diện vật lí, việc nối hai dung dịch bằng cầu muối chính là việc đóng kín mạch điện để cho pin có thể hoạt động, vì dòng điện chỉ có thể chạy trong mạch kín.

3. Tổng quát :

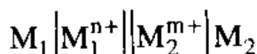
Nói chung, khi có hai điện cực được tạo thành bởi hai cặp Ox – Kh có điện thế khác nhau được ghép nối theo sơ đồ h.6.1. người ta sẽ có một pin điện hoá.

Trong trường hợp các cặp Ox – Kh dạng M^{n+} / M với M là kim loại rắn, điện cực gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó, như trường hợp các điện cực đồng và kẽm đã nói ở trên, thanh kim loại vừa đóng vai trò dạng khử vừa đóng vai trò vật dẫn điện.

Trong trường hợp các cặp Ox – Kh mà cả dạng Ox và dạng Kh đều là các ion trong dung dịch (ví dụ : Fe^{3+} / Fe^{2+}, $Sn^{4+}/Sn^{2+}, MnO_4^- / Mn^{2+}$ ...) hay một trong các dạng đó ở thể khí hay thể lỏng (ví dụ : $H^+ / H_2, Cl_2/Cl^-, Hg_2^{2+} / Hg$ ...) người ta phải dùng một kim loại trơ làm vật dẫn điện. Thông thường kim loại được dùng là Pt. Trong một số trường hợp người ta dùng graphit vào mục đích này.

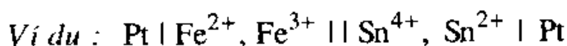
Để đơn giản trong việc biểu diễn các pin người ta dùng các kí hiệu sau :

– Đối với pin dùng các điện cực kim loại kiểu $M_1^{n+} / M_1 - M_2^{m+} / M_2$:



$$M_1 \left| M_1^{n+} \right|\left| M_2^{m+} \right| M_2$$

– Đối với pin dùng vật dẫn trơ :



Ví dụ : $Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \mid\mid Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$



$Pt \mid H_2, H^+ \mid\mid Cl_2, Cl^- \mid Pt.$

6.2.2. Sức điện động của pin. Thế điện cực. Phương pháp xác định thế điện cực

Sức điện động của pin bằng hiệu số điện thế giữa điện cực dương và điện cực âm :

$$E = E_+ - E_- \qquad (6.8)$$

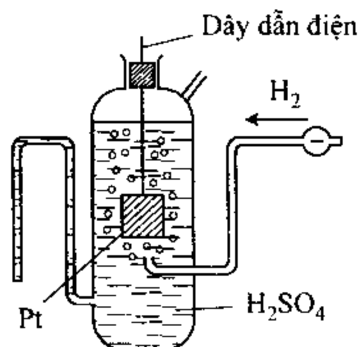
Ví dụ, đối với pin Cu – Zn, ở điều kiện tiêu chuẩn (T = 298K, P = 101325Pa, $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$ mol/l) :

$$E_+ = E_{Cu^{2+}/Cu^o} = 0{,}34V$$

$$E_- = E_{Zn^{2+}/Zn^o} = -0{,}76V$$

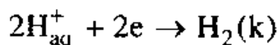
Do đó : E = 0,34 – (–0,76) = 1,10V.

Từ (6.8) thấy rằng để tính sức điện động của một pin cần biết thế của các điện cực tương ứng. Song việc xác định thực nghiệm thế tuyệt đối của các điện cực không thể thực hiện được, do đó người ta phải xác định thế tương đối bằng cách so sánh với thế của một *điện cực so sánh*. Điện cực so sánh được chọn là điện cực tiêu chuẩn hiđro. Sơ đồ cấu tạo của điện cực tiêu chuẩn hiđro được trình bày trên hình 6.3. Nó gồm một thanh Pt phủ bột (muội) Pt, nhúng trong dung dịch axit với $[H^+] = 1$ mol/l và được bão hoà bằng khí hiđro ở áp suất 1atm ở 298K.



Hình 6.3. Sơ đồ cấu tạo của điện cực tiêu chuẩn hiđro

Phản ứng ở điện cực là :



$$2H^+_{aq} + 2e \rightarrow H_2(k)$$

Với thế khử tiêu chuẩn

$$E^o_{H^+/H_2} = 0{,}00V$$

Khi muốn đo thế của một điện cực nào đó người ta ghép nó với điện cực tiêu chuẩn hiđro thành một pin. Đo sức điện động của pin thu được, và từ dấu của điện cực người ta sẽ xác định được thế của điện cực. Ví dụ, sức điện động của pin được tạo thành bởi điện cực tiêu chuẩn hiđro và điện cực tiêu chuẩn plutoni là 2,03V. Trong pin $H_2 - Pu$, điện cực Pu^{3+}/Pu là điện cực âm. Do đó :

$$E = 2{,}03 = E^{o}_{H^+/H_2} - E^{o}_{Pu^{3+}/Pu} = 0 - E^{o}_{Pu^{3+}/Pu}$$

Do đó :

$$E^{o}_{Pu^{3+}/Pu} = -2{,}03V$$

Trong thực tế, để làm điện cực so sánh người ta thường dùng điện cực calomen Hg/Hg_2Cl_2, KCl bão hoà, có thế bằng 0,2415V so với điện cực tiêu chuẩn hiđro. Điện cực calomen có thế rất ổn định, độ lặp lại cao, dễ sử dụng và dễ bảo quản.

6.2.3. Pin nồng độ

Giả sử chúng ta có hai điện cực kim loại với nồng độ khác nhau C_1 và C_2. Thế của chúng tương ứng bằng :

$$E_1 = E^{o} + \frac{0{,}059}{n}\lg C_1$$

và

$$E_2 = E^{o} + \frac{0{,}059}{n}\lg C_2$$

Vì $C_1 \neq C_2$ nên $E_1 \neq E_2$, cho nên khi ghép hai điện cực với nhau chúng ta sẽ có một pin với sức điện động :

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_1}{C_2} \qquad (6.9)$$

Như vậy, pin hoạt động do sự chênh lệch nồng độ của các ion giữa hai điện cực, vì vậy chúng được ghi là *pin nồng độ*.

Từ (6.9) chúng ta thấy rằng sau khi đo sức điện động của pin, nếu biết nồng độ của một dung dịch có thể tính được nồng độ của dung dịch còn lại. Đây là cơ sở của *phương pháp điện thế* trong phân tích định lượng. Việc xác định pH của các dung dịch bằng cách đo trên máy đo pH cũng dựa trên nguyên tắc này.

Thông thường việc đo pH được thực hiện bằng cách sau : Người ta lắp hai pin có cấu tạo như sau :

Pin 1 : Pt/H_2. Dung dịch X. Dung dịch KCl đặc | | Điện cực so sánh.

Pin 2 : Pt/H_2. Dung dịch C. Dung dịch KCl đặc | | Điện cực so sánh ; ở đây C là dung dịch chuẩn, đã biết pH.

Hai pin ở cùng nhiệt độ, các điện cực so sánh và các cầu nối hoàn toàn giống nhau.

Gọi pH(X) là pH của dung dịch cần xác định,

pH(C) là pH của dung dịch chuẩn,

E(X) và E(C) là sức điện động của các pin 1 và 2 tương ứng, thì :

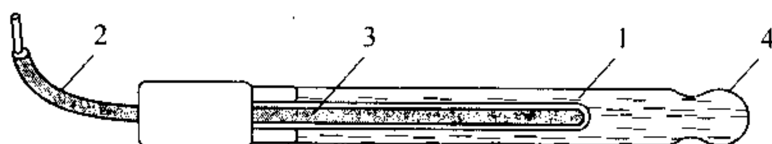
$$pH(X) = pH(C) - \frac{E(X) - E(C)}{0,059}$$

nghĩa là pH(X) phụ thuộc tuyến tính vào hiệu số E(X) – E(C). Máy đo pH được chế tạo sao cho người ta có thể đọc trực tiếp giá trị pH(X) trên máy. Gần đây việc đo pH đã trở nên đơn giản và thuận tiện hơn nhờ việc chế tạo ra điện cực thuỷ tinh.

Khi nhúng một tấm thuỷ tinh mỏng vào một dung dịch axit sẽ xảy ra sự trao đổi giữa các ion kim loại kiềm trong thuỷ tinh với các ion H_3O^+ trong dung dịch. Sự trao đổi này rất yếu nên không ảnh hưởng gì đến thành phần của thuỷ tinh. Nếu tấm thuỷ tinh có bề dày rất bé, ở dạng màng mỏng (khoảng 10^{-3} mm), và được dùng để ngăn cách hai dung dịch có nồng độ H_3O^+ khác nhau thì giữa hai mặt của màng sẽ xuất hiện một hiệu số điện

thế bằng 2,3RTΔ(pH)/F. Ở 298K thừa số 2,3RT/F bằng 59 mV, ΔpH là hiệu số pH giữa hai dung dịch được ngăn cách bởi màng thuỷ tinh. Chính tính chất này được sử dụng để đo pH của các dung dịch.

Điện cực thuỷ tinh gồm một ống thuỷ tinh hình trụ mà một đầu được làm thành màng mỏng thường có dạng hình cầu, trong đó chứa một dung dịch có nồng độ H_3O^+ đã biết, ví dụ, dung dịch HCl 0,1 M. Trong dung dịch này người ta nhúng một sợi dây bạc đã được phủ một lớp AgCl (Hình 6.4).



1. Màng xốp 2. Vỏ bọc

3. Dây dẫn bạc 4. Màng thuỷ tinh

Hình 6.4. Sơ đồ cấu tạo của một điện cực thuỷ tinh

Điện cực thuỷ tinh do đó gồm có 2 phần : màng thuỷ tinh và điện cực Ag/AgCl nhúng trong dung dịch HCl.

Khi muốn đo pH của một dung dịch nào đó người ta chỉ cần nhúng điện cực thuỷ tinh vào dung dịch rồi đo hiệu số điện thế giữa điện cực này và một điện cực so sánh (thường là điện cực calomen bão hoà). Hiệu số điện thế này được đo bằng một milivon kế có trở kháng đầu vào rất cao để có thể đo được dòng thực tế bằng không.

Hiệu số điện thế đo được bằng hiệu số điện thế giữa điện cực calomen và điện cực Ag/AgCl cộng thêm 2,3RTΔ(pH)/F. Từ đây người ta tính được pH của dung dịch cần đo, Trong thực tế người ta đã chuẩn hoá máy sao cho có thể đọc trực tiếp giá trị pH của dung dịch mà không cần phải tính toán.

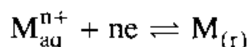
6.2.4. Phân loại điện cực

Người ta chia các điện cực thành 3 loại như sau :

1. Đơn chất tiếp xúc với ion của nó trong dung dịch. Loại này gồm 2 phân loại là :

– *Các điện cực kim loại* : Gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Ví dụ, các điện cực Cu và Zn đã mô tả ở trên.

Phản ứng ở điện cực là :

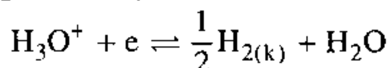


$$M^{n+}_{aq} + ne \rightleftharpoons M_{(r)}$$

Thế điện cực được xác định bằng (6.4).

– *Điện cực khí* : Gồm một thanh kim loại trơ hay graphit đóng vai trò vật dẫn điện đồng thời là vật mang các phân tử khí, được nhúng trong dung dịch chứa ion tương ứng và được bão hoà bằng khí tương ứng. Ví dụ điển hình và quan trọng nhất là điện cực hiđro.

Phản ứng ở điện cực hiđro là :



$$H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_{2(k)} + H_2O$$

Thế của điện cực được xác định bằng phương trình :

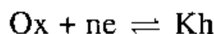
$$E = E^o - 0{,}059\lg\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{[H_3O^+]} \qquad (6.10)$$

Vì $E^o_{H_3O^+/H_2} = 0$, và thông thường P = 1 atm, (6,10) có dạng :

$$E = 0{,}059[H_3O^+] = -0{,}059pH \qquad (6.11)$$

2. Kim loại trơ điện hoá, graphit nhúng trong dung dịch chứa đồng thời dạng oxi hoá và dạng khử của cặp oxi hoá – khử.

Ví dụ : các điện cực Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+} ; Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}... Phản ứng xảy ra ở điện cực được biểu diễn dưới dạng tổng quát :



$$Ox + ne \rightleftharpoons Kh$$

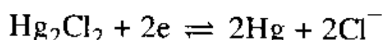
Thế của điện cực được xác định bằng phương trình (6.2) hay (6.3).

3. Kim loại tiếp xúc với một muối ít tan của nó trong dung dịch của một muối khác có cùng anion. Ví dụ :

– Điện cực bạc – bạc clorua : Ag/AgCl, KCl ;

– Điện cực calomen : Hg/Hg_2Cl_2, KCl ;

Phản ứng ở điện cực, ví dụ, đối với điện cực calomen là :



$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

Thế điện cực được xác định bằng phương trình :

$$E = E^o + \frac{0,059}{n}\lg[M^{n+}]$$

Vì M^{n+} tồn tại trong dung dịch chứa anion có thể tạo thành với nó muối ít tan cho nên $[M^{n+}]$ được xác định bởi tích số tan của muối khó tan và nồng độ của anion tương ứng. Chẳng hạn, đối với điện cực calomen thì :

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{T_{Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

Do đó, thế của điện cực calomen được tính bằng phương trình :

$$E = E_o + \frac{0,059}{2}\lg\frac{T_{Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

Khi $[Cl^-] = 1$ mol/l,

$$E = E_o + \frac{0,059}{2}\lg T_{Hg_2Cl_2}$$

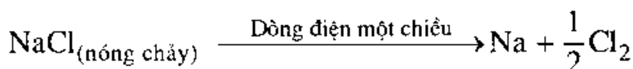
$$= 0,792 + 0,03\lg 1,3 \cdot 10^{-18}$$

$$= 0,2556 \text{ V}$$

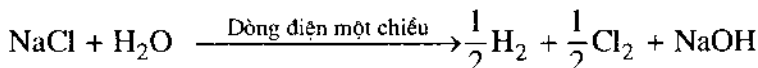
6.2.5. Điện phân

1. Định nghĩa : Điện phân là sự phân huỷ hoá học của các chất ở trạng thái nóng chảy hay trong dung dịch khi có dòng điện một chiều chạy qua.

Ví dụ :



$$NaCl_{(\text{nóng chảy})} \xrightarrow{\text{Dòng điện một chiều}} Na + \frac{1}{2}Cl_2$$



$$NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{Dòng điện một chiều}} \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + NaOH$$

Trong các quá trình điện phân người ta phân biệt : điện phân ở trạng thái nóng chảy, điện phân dung dịch và điện phân khi dùng dương cực không trơ.

2. Điện phân ở trạng thái nóng chảy

Đối tượng bị điện phân thường là các muối và các oxit, nghĩa là các hợp chất ion. Khi điện phân, dưới tác dụng của điện trường gây ra bởi mạch ngoài, các ion dương chạy về cực âm (catot), còn các ion âm chạy về cực dương (anot) ; các quá trình oxi hoá và khử tương ứng sẽ xảy ra ở các điện cực để tạo thành các sản phẩm. Ví dụ :

– Quá trình điện phân NaCl :



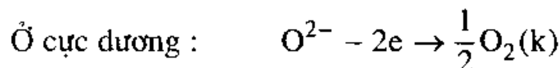
Ở cực dương : $Cl^- + e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2(k)$



Ở cực âm : $Na^+ + e \rightarrow Na$

Như vậy sản phẩm của quá trình điện phân là Na kim loại và khí clo.

– Quá trình điện phân Al_2O_3 :



Ở cực dương : $O^{2-} - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2(k)$



Ở cực âm : $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$

Các sản phẩm của quá trình điện phân là nhôm kim loại và oxi.

Nói chung, khi điện phân các chất ở trạng thái nóng chảy, ở mỗi điện cực chỉ xảy ra một phản ứng duy nhất và do đó các sản phẩm của quá trình điện phân là hoàn toàn xác định.

3. Điện phân dung dịch

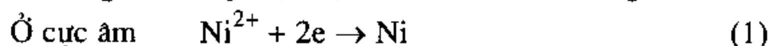
Khi điện phân dung dịch của một chất nào đó (axit, bazơ hay muối) việc xác định quá trình xảy ra ở các điện cực, và do đó việc xác định sản phẩm của quá trình điện phân, phức tạp hơn. Vấn đề là ở chỗ ngoài các ion do chất "bị điện phân" phân li ra còn có các ion H^+ và OH^- do nước phân li ra. Ví dụ, trong dung dịch $NiCl_2$, ngoài các ion Ni^{2+} và Cl^- còn có các ion H^+ và OH^-. Khi điện phân :

Các ion Ni^{2+} và H^+ chạy về cực âm ;

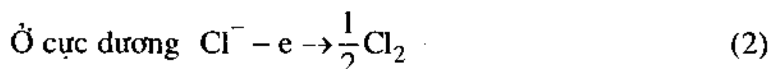
Các ion Cl^- và OH^- chạy về cực dương.

Để xác định xem phản ứng nào xảy ra ở các điện cực cần phải xét thế phân cực, quá thế và thế phân huỷ của tất cả các quá trình có thể xảy ra. Trong các quá trình đó, quá trình nào đòi hỏi thế phân huỷ bé nhất sẽ dễ dàng xảy ra nhất.

Chúng ta minh hoạ điều này qua ví dụ về sự điện phân dung dịch $NiCl_2$ khi dùng điện cực trơ Pt. Giả thiết rằng :



Ở cực âm $\quad Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni \qquad (1)$



Ở cực dương $\quad Cl^- - e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (2)$

Các sản phẩm tạo thành sẽ bao phủ điện cực và kết quả là :

+ Điện cực âm trở thành một tấm Ni nhúng trong dung dịch chứa Ni^{2+}, nghĩa là tạo thành điện cực Ni/Ni^{2+} ;

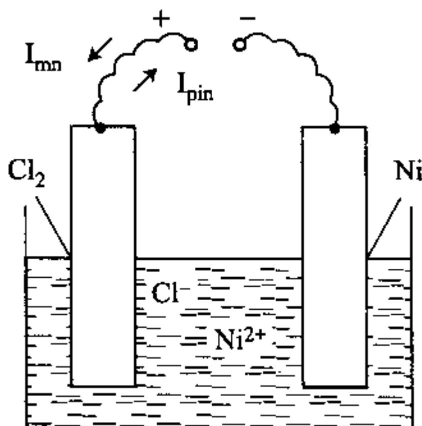
+ Điện cực dương trở thành tấm Pt bão hoà clo và nhúng trong dung dịch chứa Cl^-, nghĩa là tạo thành điện cực $Pt/Cl_2, Cl^-$.

Sự hình thành hai điện cực này, như đã biết sẽ tạo nên pin ganvani với sức điện động :

$$E = E_{Cl_2/Cl^-} - E_{Ni^{2+}/Ni} = 1,36 - (-0,23) = 1,59\,V$$

và dòng điện ở trong mạch của pin ngược với chiều của dòng điện mạch ngoài.

Sự hình thành pin ganvani niken – clo do kết quả của sự điện phân được gọi là *sự phân cực* còn sức điện động của pin này được gọi là *thế phân cực*. Vì chiều của dòng điện do pin sinh ra ngược với chiều của dòng điện của mạch bên ngoài, cho nên để cho sự điện phân tiếp tục xảy ra, mạch bên ngoài phải có thế lớn hơn thế phân cực. *Thế cần thiết cần phải đặt lên mạch bên ngoài để cho sự điện phân có thể xảy ra được gọi là thế phân huỷ.*



Hình 6.5.

Về nguyên tắc thế phân huỷ chỉ cần lớn hơn thế phân cực tí chút là quá trình điện phân đã xảy ra. Tuy nhiên, trong thực tế, thế phân huỷ thường lớn hơn thế phân cực khá nhiều.

Gọi U_{ph} là thế phân huỷ, U_{pc} là thế phân cực. Độ chênh lệch giữa thế phân huỷ và thế phân cực :

$$\Delta U = U_{ph} - U_{pc}$$

được gọi là *quá thế*, kí hiệu là U_{qt}.

Đại lượng quá thế phụ thuộc vào :

– Bản chất của chất thoát ra ở điện cực : thông thường các khí có quá thế lớn ; quá thế của các sản phẩm rắn hầu như bằng không.

– Bản chất của điện cực. Ví dụ hiđro có quá thế rất lớn trên điện cực thuỷ ngân, còn trên các điện cực khác như Pt, Ni, Fe quá thế bé hơn nhiều.

– Trạng thái bề mặt của điện cực : khi bề mặt nhẵn bóng thì quá thế cao, bề mặt xốp có quá thế thấp.

Quá thế của hiđro và oxi trên một số điện cực được cho trong bảng 6.2.

***Bảng 6.2.* Quá thế của hiđro và oxi trên một số điện cực**

Điện cực	Hiđro	Oxi
Pt phủ bột Pt	0,03 – 0,04 V	0,3 V
Pt mặt nhẵn bóng	0,20 – 0,40 –	0,5 –
Fe	0,10 – 0,20 –	0,3 –
Ni	0,20 – 0,40 –	0,05 –
Hg	0,80, 1,00 –	–

Bản chất của hiện tượng quá thế rất phức tạp. Người ta cho rằng nó được quyết định chủ yếu bởi hiện tượng bề mặt.

Từ những điều đã phân tích ở trên chúng ta thấy rằng thế phân huỷ trong mỗi trường hợp bằng tổng số của thế phân cực và quá thế của các sản phẩm :

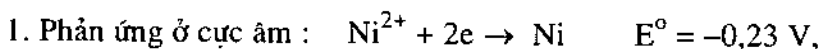
$$U_{ph} = U_{pc} + U_{qt,\ st}$$

Như vậy, để xác định sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch của một chất nào đó cần thực hiện các bước sau :

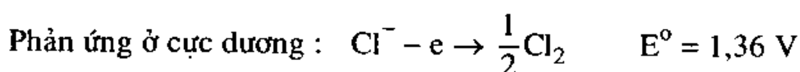
1) Tính thế phân huỷ của tất cả các trường hợp có thể xảy ra,

2) Từ các kết quả thu được chọn trường hợp có thế phân huỷ bé nhất. Đó sẽ là quá trình xảy ra dễ dàng nhất và các sản phẩm của nó sẽ là các sản phẩm chính của quá trình điện phân được xét.

Chúng ta minh hoạ điều này bằng quá trình điện phân dung dịch $NiCl_2$. Có bốn trường hợp có thể xảy ra :



1. Phản ứng ở cực âm : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ $\quad E^o = -0,23\ V$,

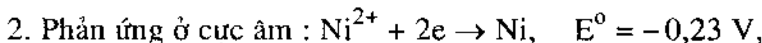


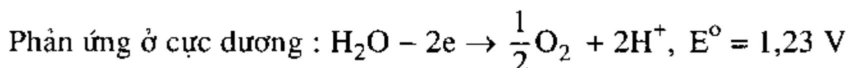
Phản ứng ở cực dương : $Cl^- - e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$ $\quad E^o = 1,36\ V$

$U_{pc} = 1,36 - (-0,23) = 1,59$ V

$U_{qt} = 0$

Do đó $U_{ph} = 1,59 + 0 = 1,59$ V

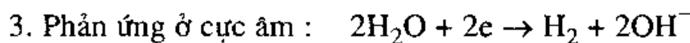

2. Phản ứng ở cực âm : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$, $E^o = -0,23$ V,


Phản ứng ở cực dương : $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$, $E^o = 1,23$ V

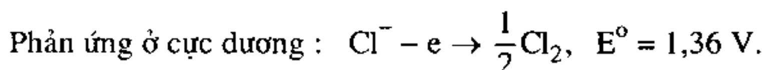
$U_{pc} = 1,23 - (-0,23) = 1,46$ V

$U_{qt} = 0,5$ V (quá thế của oxi trên điện cực Pt nhẵn)

$U_{ph} = 1,46 + 0,5 = 1,96$ V.


3. Phản ứng ở cực âm : $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

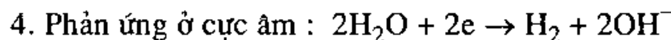
$E^o = -0,828$ V,


Phản ứng ở cực dương : $Cl^- - e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2$, $E^o = 1,36$ V.

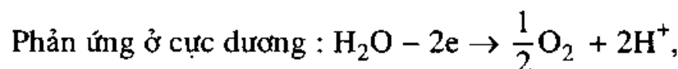
$U_{pc} = 1,36 - (-0,828) = 2,188$ V

$U_{qt} = 0,4$ V (quá thế của hiđro trên điện cực Pt nhẵn)

$U_{ph} = 2,188 + 0,4 = 2,588$ V.


4. Phản ứng ở cực âm : $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$E^o = -0,828$ V,


Phản ứng ở cực dương : $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$,

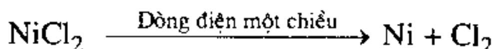
$U_{pc} = 1,23 - (-0,828) = 2,058$ V,

$U_{qt} = 0,5 + 0,4 = 0,9$ V,

$U_{ph} = 2,058 + 0,9 = 2,958$ V.

So sánh các kết quả thu được chúng ta thấy, trường hợp 1 đòi hỏi thế phân huỷ bé nhất, nên nó dễ xảy ra nhất, và do đó sản

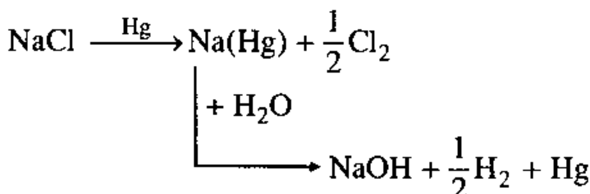
phẩm chính của quá trình điện phân dung dịch $NiCl_2$ sẽ là Ni kim loại và khí clo. Phản ứng tổng cộng của quá trình được biểu diễn như sau :



$$NiCl_2 \xrightarrow{\text{Dòng điện một chiều}} Ni + Cl_2$$

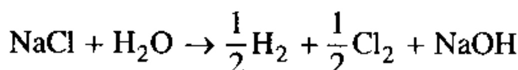
Bằng cách như vậy chúng ta xác định được phản ứng xảy ra trong một số quá trình điện phân khác như :

– Điện phân dung dịch NaCl, âm cực Hg :



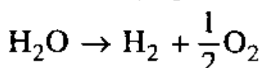
$$NaCl \xrightarrow{Hg} Na(Hg) + \frac{1}{2}Cl_2$$
$$Na(Hg) \xrightarrow{+H_2O} NaOH + \frac{1}{2}H_2 + Hg$$

– Điện phân dung dịch CaCl, âm cực không phải là Hg, có màng ngăn :



$$NaCl + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + NaOH$$

– Điện phân các dung dịch NaOH, H_2SO_4, muối sunfat kim loại kiềm : Thực tế là nước bị điện phân :



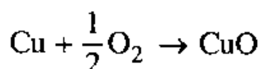
$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

4. *Điện phân khi dùng điện cực không trơ. Hiện tượng dương cực tan.* Khi điện phân nếu dùng điện cực không trơ thì chất làm điện cực có thể tham gia vào các phản ứng phụ, làm cho quá trình trở nên phức tạp hơn. Tuy nhiên, trong một số trường hợp việc dùng điện cực không trơ đưa đến những kết quả hữu ích, có ứng dụng quan trọng trong thực tế.

Xét trường hợp điện phân dung dịch H_2SO_4 với dương cực bằng đồng.

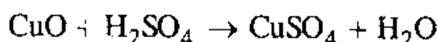
Mới đầu quá trình điện phân xảy ra giống như khi dùng các điện cực trơ, nghĩa là hiđro được tạo thành ở cực âm và oxi

được tạo thành ở cực dương. Nhưng, do đồng không phải là kim loại trơ, nó bị oxi hoá bởi oxi vừa được tạo thành :



$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO$$

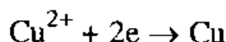
CuO tác dụng với axit sunfuric trong dung dịch :



$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

tạo thành $CuSO_4$ là một muối dễ tan, nó khuếch tán vào dung dịch, biến dung dịch axit sunfuric ban đầu thành dung dịch hỗn hợp axit sunfuric và $CuSO_4$.

Khi các ion Cu^{2+} đã xuất hiện trong dung dịch thì, dưới tác dụng của điện trường, chúng cũng chạy về cực âm cùng với các ion H^+. Lúc này, thay cho các ion H^+, chính các ion Cu^{2+} phóng điện vì chúng có thế khử cao hơn. Các ion Cu^{2+} nhận electron để chuyển thành Cu kim loại :



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

và bám lên điện cực âm.

Như vậy, do kết quả của quá trình điện phân, dương cực Cu bị tan ra (từ đây mà có tên "hiện tượng dương cực tan"), đồng kim loại được chuyển từ cực dương sang cực âm.

Hiện tượng tương tự cũng xảy ra khi cực dương là các kim loại khác cùng đứng sau hiđro như đồng trong dãy hoạt động của các kim loại, ví dụ : Ag, Au...

Hiện tượng dương cực tan được sử dụng trong luyện kim để tinh chế các kim loại kém hoạt động của Cu, Ag, Au...

5. Các định luật điện phân

M. Faraday đã nghiên cứu các quan hệ định lượng trong quá trình điện phân và đã tìm ra các định luật sau :

a) Khối lượng của chất được tạo thành ở cực dương hay cực âm trong quá trình điện phân tỉ lệ thuận với điện lượng đi qua bình điện phân.

b) Khối lượng của các chất được tạo thành khi cho cùng một điện lượng đi qua bình điện phân tỉ lệ với các đương lượng của chúng.

Sự kết hợp của hai định luật này đưa đến hệ thức tổng quát sau :

$$m = \frac{AIt}{nF}$$

ở đây : m – Khối lượng chất thoát ra ở điện cực (gam) ;

A – Khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố (gam/mol) ;

I – Cường độ dòng điện (Ampe) ;

t – Thời gian (giây, s) ;

n – Số electron trao đổi trong phản ứng ở điện cực ;

F – Số Faraday (F = 96490 C/mol, thường lấy tròn bằng 96500).

Các định luật Faratday có nhiều ứng dụng rộng rãi trong hoá học như xác định cường độ của dòng điện đi qua dung dịch, đương lượng của các nguyên tố, hàm lượng của kim loại trong dung dịch v.v...

6.2.6. Sự ăn mòn kim loại

Có thể nói sự hình thành và phát triển của nền văn minh của loài người gắn chặt với sự phát hiện và sử dụng ngày càng rộng rãi các kim loại. Ngày nay, khối lượng kim loại sản xuất tính theo đầu người được xem là một chỉ tiêu đánh giá mức độ phát triển của các quốc gia. Chính vì vậy mà ngành công nghiệp luyện kim ngày càng hoàn thiện và phát triển. Tuy nhiên, trong khi nhu cầu về kim loại, chủ yếu là các hợp kim trên cơ sở sắt, ngày càng tăng thì một khối lượng lớn kim loại bị phá huỷ bởi môi trường xung quanh. Sự phá huỷ này được gọi là *sự ăn mòn kim loại*. Người ta cho rằng hằng năm có khoảng 30 phần trăm sản lượng kim loại của thế giới bị phá huỷ bởi sự ăn mòn.

Người ta phân biệt sự *ăn mòn hoá học* và sự *ăn mòn điện hoá.*

Sự ăn mòn hoá học xảy ra do tác dụng trực tiếp của các chất có trong môi trường với kim loại. Ví dụ, hầu hết các kim loại đều tác dụng với oxi khí quyển để tạo thành oxit ; các kim loại hoạt động có thể tác dụng với nước. Đặc biệt ngày nay, không khí bị ô nhiễm ở nhiều vùng chứa nhiều hoá chất khác nhau như clo, hiđro sunfua, lưu huỳnh đioxit, hiđro clorua, axit nitric... là những tác nhân ăn mòn mạnh, sự ăn mòn hoá học càng xảy ra ở quy mô lớn hơn, nghiêm trọng hơn.

Một đặc điểm quan trọng của ăn mòn hoá học là các sản phẩm được tạo thành trong phản ứng giữa kim loại và các chất trong môi trường bao phủ bề mặt kim loại, do đó ngăn cách kim loại với môi trường và bảo vệ cho kim loại khỏi bị ăn mòn tiếp. Ví dụ điển hình là trường hợp nhôm. Nhôm là một kim loại rất hoạt động. Nó dễ dàng tác dụng với oxi của không khí để tạo thành nhôm oxit. Lớp nhôm oxit tuy rất mỏng (khoảng 30Å) nhưng rất bền vững bao phủ khắp bề mặt nhôm, bảo vệ kim loại này chống lại tác dụng không những của oxi mà còn của nhiều chất oxi hoá mạnh khác.

Để bảo vệ kim loại chống lại sự ăn mòn hoá học chỉ cần cách li kim loại với môi trường. Việc này có thể thực hiện bằng cách bôi dầu, mỡ, sơn, tráng men, mạ bằng kim loại kém hoạt động v.v...

Việc bảo vệ kim loại chống lại sự ăn mòn khó khăn hơn khi sự ăn mòn có bản chất điện hoá. Để thấy rõ cơ chế của ăn mòn điện hoá chúng ta hãy xét sự ăn mòn sắt và các hợp kim của sắt – sự ăn mòn phổ biến nhất và quan trọng nhất.

Trong không khí ẩm, trên bề mặt của các vật thể kim loại luôn luôn có một lớp nước mỏng, rất mỏng. Lớp nước này hoà tan các chất có trong không khí như CO_2, SO_2, HCl v.v... và trở thành dung dịch chứa các chất điện li. Mặt khác, nếu bề mặt sắt không đồng nhất, chẳng hạn chứa tinh thể của các tạp chất là các nguyên tố ít hoạt động hơn sắt như Cu, Sn, graphit v.v... thì giữa

tinh thể tạp chất, khối sắt và dung dịch chất điện li sẽ tạo thành các pin ganvani mà hoạt động của chúng dẫn đến sự oxi hoá dần dần khối sắt. Mỗi tinh thể hay hạt tạp chất tạo thành một pin tí hon (gọi là vi pin) như vậy. Ở những chỗ nối giữa các kim loại, ở những điểm tiếp xúc giữa kim loại với các vật dẫn khác, và ngay giữa các vùng có cấu trúc khác nhau của cùng một kim loại cũng có thể hình thành những "pin" với cơ chế hoạt động tương tự.

Để chống lại sự ăn mòn điện hoá người ta cũng có thể dùng phương pháp cách li, nhưng hiệu quả hơn cả là bảo vệ bằng chính phương pháp điện hoá. Phương pháp này được gọi là phương pháp bảo vệ catot. Nội dung của nó là người ta nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của một nguồn điện hay với một khối kim loại dương điện hơn (hoạt động hơn), chẳng hạn, để bảo vệ các cầu, tháp, bồn chứa, ống dẫn dầu, khí v.v... bằng thép, người ta nối chúng với các khối kẽm, magie... Khi đó sẽ tạo thành những pin gananvi khổng lồ, trong đó vật được bảo vệ đóng vai trò catôt, còn các khối Zn, Mg... đóng vai trò anot, chúng sẽ bị oxi hoá và do đó bị ăn mòn thay cho vật cần bảo vệ.

Việt Nam là một nước có khí hậu nhiệt đới, nóng, độ ẩm cao. Đây là những điều kiện thuận lợi cho sự ăn mòn kim loại. Vì vậy việc phòng và chống ăn mòn kim loại càng được đặt ra cấp bách hơn so với các nước khác.

6.2.7. Các nguồn điện hoá thông dụng

Sự phát triển của khoa học và kĩ thuật và nhu cầu ngày càng cao trong cuộc sống vật chất và tinh thần của loài người đòi hỏi những nguồn điện một chiều có những tính năng kĩ thuật và hình dáng kích cỡ đa dạng, phong phú, từ những acquy công suất lớn dùng để khởi động ô tô, máy bay ; pin và acquy cho các máy móc nghiên cứu khoa học, cho TV và radio cát sét xách tay, cho đến những pin tí hon dùng trong đồng hồ đeo tay của phụ nữ...

Những yêu cầu chung đối với pin và acquy là :

– Sức điện động cao, cường độ dòng lớn và ổn định ;

– Công suất trên một đơn vị khối lượng và trên một đơn vị thể tích cao ;

– Thời gian sử dụng lâu dài ;

– An toàn, không gây ô nhiễm môi trường ;

– Giá thành hạ.

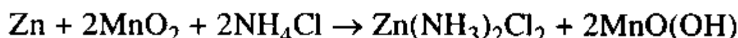
Riêng đối với acquy thì thêm một yêu cầu nữa là số lần nạp lại lớn.

Như đã nói ở trên, việc tạo nên một pin là đơn giản, chỉ cần hai điện cực khác nhau là đủ, song việc chế tạo những pin (và cả acquy) thoả mãn những yêu cầu trên là rất khó khăn cả về phương diện hoá học lẫn về phương diện kĩ thuật. Chẳng hạn, việc tăng sức điện động hay điện áp của pin bị hạn chế bởi dung môi ; việc dùng các chất khử cực có hoạt tính cao như Ag_2O, HgO để tăng công suất khối lượng và thể tích bị hạn chế bởi giá thành và ô nhiễm môi trường v.v... Tuy vậy, người ta cũng đã đạt được những thành tựu quan trọng trong việc sản xuất pin và acquy, đáp ứng những yêu cầu của thị trường. Một số pin và acquy được sử dụng rộng rãi hiện nay là :

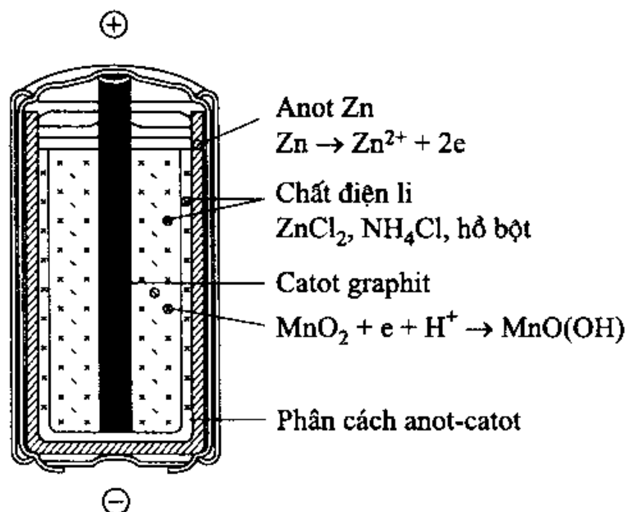
1. *Pin*

– *Pin khô*, còn gọi là pin muối hay pin Leclanché (Lơclangsê), là loại pin đầu tiên được bán trên thị trường (1866). Nó có anot bằng kẽm được cuốn thành ống hình trụ để làm cả chức năng hộp đựng. Catot làm bằng than chì. Chất điện li là hỗn hợp NH_4Cl và $NzCl_2$ hoà trong hồ bột. Sơ đồ cấu tạo của pin và các phản ứng điện cực được trình bày trên hình 6.6. Ngoài vai trò chất điện li NH_4Cl còn có tác dụng với các ion Zn^{2+}, được tạo thành trong phản ứng anot, chuyển nó thành phức chất $Zn(NH_3)_2Cl_2$ dễ tan, do đó giải phóng bề mặt kẽm, làm cho dòng điện trong pin liên tục.

Phản ứng xảy ra trong pin được biểu diễn bằng phương trình :

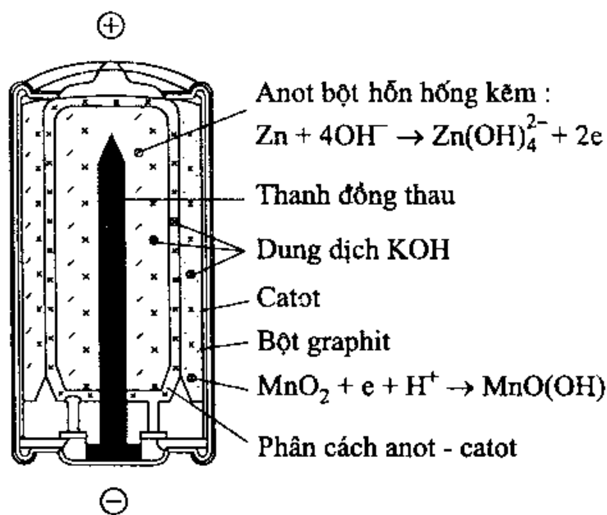


$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2MnO(OH)$$



Hình 6.6. Sơ đồ cấu tạo của pin khô.

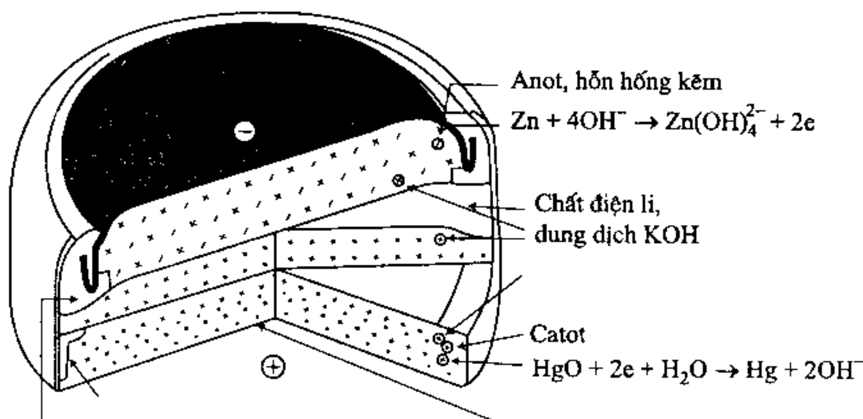
– *Pin kiềm.* Sơ đồ cấu tạo của pin và các phản ứng điện cực được trình bày trên hình 6.7.



Hình 6.7. Sơ đồ cấu tạo của pin kiềm.

Trong pin này anot là hỗn hống kẽm ở dạng bột. Các electron được thu góp bằng một thanh đồng thau tiếp xúc với đáy kim loại là cực âm của pin. Phía catot là MnO_2. Để tăng tính dẫn điện của MnO_2 người ta trộn thêm bột graphit. Chất điện li là dung dịch KOH 50%. Vỏ pin làm bằng thép niken. Nó đóng luôn vai trò cực dương của pin.

– *Pin khuy áo.* Cũng là một loại pin kiềm nhưng ở catot người ta thay MnO_2 bằng HgO hay Ag_2O, là những chất oxi hoá hoạt động hơn, nên có thể thu nhỏ được kích thước của pin (tức là tăng công suất khối lượng và công suất thể tích của pin). Hình 6.8 trình bày sơ đồ cấu tạo và các phản ứng ở các điện cực của pin.



Hình 6.8. Sơ đồ cấu tạo của pin khuy áo.

– *Pin liti.* Để tăng điện áp của pin người ta thay kẽm bằng Li, là kim loại dương điện hơn. Trong trường hợp này không thể dùng nước làm dung môi được nữa. Người ta đã dùng các dung môi khác như dioxolan, propilen cacbonat, 1,2 đimetoxietan,

axetonitrin v.v... để thay thế cho nước. Một số pin đã được thử nghiệm như :

Li/$LiClO_4$, propilen cacbonat và 1,2 đimetoxietan/MnO_2, C : E = 3,5 V

Li/$LiClO_4$, propilen cacbonat và 1,2 đimetoxietan/Ag_2CrO_4, C : E = 3 V.

Các pin này rất có triển vọng. Tuy nhiên ngày nay chúng vẫn còn trong phạm vi thử nghiệm và chỉ được dùng hạn chế trong công nghiệp và trong quân sự.

– *Pin nhiên liệu.*

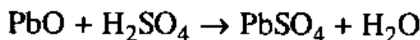
Như đã biết, các phản ứng đốt cháy các nhiên liệu là phản ứng oxi hoá – khử. Năng lượng được giải phóng ra trong các phản ứng này rất lớn. Từ trước đến nay người ta chỉ sử dụng năng lượng này ở dạng nhiệt và do đó hiệu suất sử dụng rất thấp (bé hơn 30%). Người ta cho rằng, nếu thực hiện các phản ứng này một cách tách biệt ở hai điện cực như trong các pin ganvani thì có thể chuyển trực tiếp hoá năng thành điện năng và do đó có thể nâng cao hiệu suất sử dụng năng lượng lên khoảng 2 lần. Thiết bị được dùng để thực hiện quá trình này do đó được gọi là *pin nhiên liệu.*

Vì ích lợi của việc làm này là rõ ràng và rất lớn cho nên ngày nay, trên thế giới, đặc biệt là ở các nước phát triển, nhiều nỗ lực đang tập trung theo hướng này.

2. *Acquy :* Giống như pin, acquy là nguồn điện hoá hoạt động trên cơ sở hai điện cực có điện thế khác nhau. Điểm khác nhau cơ bản là pin chỉ dùng một lần, còn acquy có thể dùng nhiều lần bằng cách tái nạp điện.

Hai loại acquy được dùng phổ biến hiện nay là :

– *Acquy chì* : Gồm hai cực là hai tấm chì dưới dạng lưới, phủ bột PbO, nhúng trong dung dịch H_2SO_4 nồng độ 38% (d = 1,29g/ml). Ở cả hai tấm đều xảy ra phản ứng :



$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$

nghĩa là có hai tấm $PbSO_4$ nhúng trong dung dịch H_2SO_4

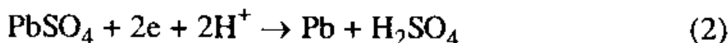
Khi *nạp điện* cho acquy sẽ xảy ra các phản ứng :

+ Ở cực dương :



$$PbSO_4 - 2e + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ \quad (1)$$

+ Ở cực âm :



$$PbSO_4 + 2e + 2H^+ \rightarrow Pb + H_2SO_4 \quad (2)$$

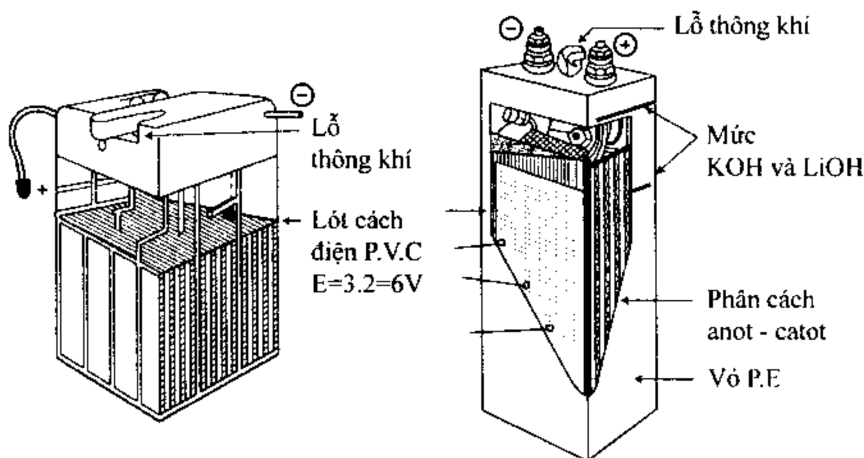
Toàn bộ quá trình xảy ra trong acquy khi nạp điện là :



$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \quad (3)$$

Kết quả là tạo thành một điện cực Pb và một điện cực PbO_2.

Sự phóng điện của acquy xảy ra khi nối hai điện cực Pb và PbO_2 vừa thu được bằng dây dẫn, lúc này hoá năng được dự trữ trong acquy sẽ chuyển thành điện năng, ở các điện cực sẽ xảy ra các phản ứng ngược của (1) và (2), nghĩa là trong acquy xảy ra



Hình 6.9. Sơ đồ cấu tạo của acquy chì (a) và acquy kiềm (b)

phản ứng ngược của (3). Acquy sẽ cung cấp dòng điện cho đến khi cả hai điện cực lại trở thành $PbSO_4$ như ban đầu. Sau đó, nếu muốn dùng tiếp, người ta lại nạp điện cho acquy, và cứ thế quá trình tiếp diễn.

Một acquy chì gồm hai điện cực có điện áp bằng 2V. Nếu cần điện áp cao hơn, người ta mắc nối tiếp nhiều cặp điện cực với nhau.

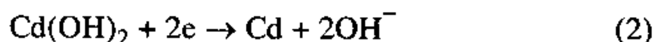
– *Acquy kiềm* : Gồm một điện cực $Cd(OH)_2$ và một điện cực $Ni(OH)_2$. Khi nạp điện xảy ra các phản ứng :

Ở cực dương :



$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e \qquad (1)$$

Ở cực âm :



$$Cd(OH)_2 + 2e \rightarrow Cd + 2OH^- \qquad (2)$$

Kết quả là tạo thành một điện cực Cd và một điện cực NiOOH. Khi nối hai điện cực này bằng dây dẫn sẽ xảy ra quá trình phóng điện với các phản ứng ngược của (1) và (2). Một acquy kiềm gồm hai điện cực như vậy có điện áp bằng 1,2 V. Hình 6.9 là sơ đồ của hai loại acquy này.

Bài tập

1. Xác định số oxi hoá của các nguyên tố in nghiêng trong các hợp chất sau : $HO\mathit{Cl}$, $\mathit{P}OCl_3$, $Na_2\mathit{S}_2O_3$, $H_4\mathit{P}_2O_7$, $\mathit{C}O$, $H\mathit{CN}$, $Na\mathit{Au}Cl_4$, $Rb_4Na[H\mathit{V}_{10}O_{28}]$, $\mathit{I}Cl$, $Ba_2\mathit{Xe}O_6$, $Ca(\mathit{Cl}O_2)$, biết số oxi hoá của H, O, kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ tương ứng bằng +1, –2, +1 và +2.

2. Cân bằng các phương trình phản ứng sau :

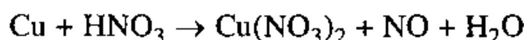


$$CuS + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$$

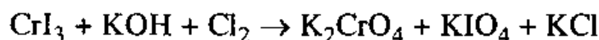


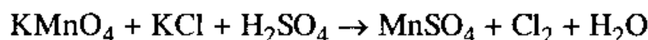
$$FeCl_2 + H_2O_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$$

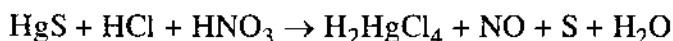

$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2$


$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$


$Zn + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + Zn(NO_3)_2$


$CrI_3 + KOH + Cl_2 \rightarrow K_2CrO_4 + KIO_4 + KCl$

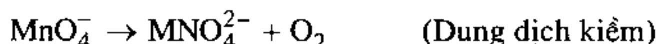

$KMnO_4 + KCl + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Cl_2 + H_2O$


$HgS + HCl + HNO_3 \rightarrow H_2HgCl_4 + NO + S + H_2O$

3. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau :


$I^- + NO_2^- \rightarrow I_2 + NO$ (Dung dịch axit)


$Au + CN^- + O_2 \rightarrow Au(CN)_4^-$ (Dung dịch nước)

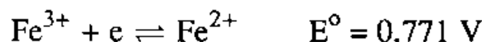

$MnO_4^- \rightarrow MNO_4^{2-} + O_2$ (Dung dịch kiềm)

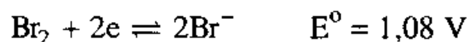

$P \rightarrow PH_3 + H_2PO_2^-$ (Dung dịch kiềm)


$Zn + As_2O_3 \rightarrow AsH_3$ (Dung dịch axit)


$V \rightarrow HV_6O_{17}^{3-} + H_2$ (Dung dịch kiềm)

4. Cho :

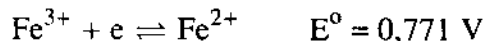

$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E^o = 0{,}771$ V


$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ $E^o = 1{,}08$ V

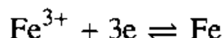
Hỏi ở điều kiện tiêu chuẩn Fe^{3+} có thể oxi hoá được Br^- thành Br_2 không ?

5. Cho :

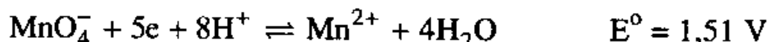

$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$ $E^o = -0{,}44$ V


$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E^o = 0{,}771$ V

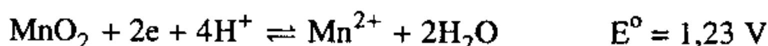
Xác định E^o của cặp


$$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$$

6. Cho :

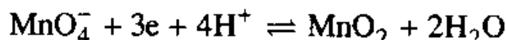


$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o = 1,51\ V$$



$$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E^o = 1,23\ V$$

Xác định thế khử tiêu chuẩn của nửa phản ứng :



$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

7. Người ta thêm dư bột kẽm vào dung dịch $CuSO_4$ 0,1M.

Tính nồng độ của các ion Cu^{2+} và Zn^{2+} trong dung dịch lúc cân bằng.

8. Hai cốc 1 và 2 chứa các dung dịch với nồng độ của các ion như sau :



1 : $[Fe^{3+}] = 0,2$ M, $\qquad [Fe^{2+}] = 0,1$ M ;



2 : $[Fe^{3+}] = 0,1$ M, $\qquad [Fe^{2+}] = 0,2$ M.

Nhúng vào hai dung dịch hai thanh Platin và nối hai dung dịch bằng một cầu muối. Xác định sức điện động của pin.

Nối hai điện cực bằng dây dẫn, tính nồng độ của các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} trong mỗi cốc lúc cân bằng. Nếu mỗi cốc đựng một lít dung dịch thì điện lượng đã đi qua dây dẫn là bao nhiêu ?

9. Từ kết quả thu được ở bài tập 5, chứng minh rằng khi cho sắt kim loại tác dụng với dung dịch HCl 0,1M chỉ có thể tạo thành Fe^{2+} chứ không thể tạo thành Fe^{3+}.

10. Trong phòng thí nghiệm hoá học người ta thường điều chế clo bằng cách cho $KMnO_4$ tác dụng với dung dịch HCl đặc. Nếu thay HCl đặc bằng dung dịch HCl 10^{-4} M thì có thể điều chế được clo nữa hay không ? Tại sao ?

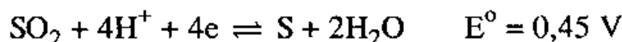
11. Xác định sức điện động của pin tiêu chuẩn được tạo thành bởi điện cực Sn/Sn^{2+} và điện cực Pb/Pb^{2+}. Nếu $[Sn^{2+}] = 1M$ và $[Pb^{2+}] = 10^{-5}M$ thì sức điện động của pin sẽ là bao nhiêu ?

12. Tính thế của cặp Ag^+/Ag so với thế của cặp Cu^{2+}/Cu nếu nồng độ của Ag^+ và Cu^{2+} tương ứng bằng $4,2 . 10^{-6}$ và $1,3 . 10^{-3}$M. Tính biến thiên thế đẳng áp – đẳng nhiệt ΔG khi 1 mol electron trao đổi ở điều kiện đã nêu trên.

13. Cho :



$$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S \qquad E^o = -0,14\ V$$

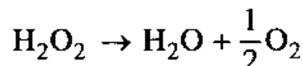


$$SO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 2H_2O \qquad E^o = 0,45\ V$$

Chứng minh rằng SO_2 có thể oxi hoá H_2S trong dung dịch để giải phóng ra lưu huỳnh. Tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra.

14. Cho thế khử của các cặp O_2/H_2O_2 ($E_1^o = 0,69$ V và O_2/H_2O ($E_2^o = 1,23$ V). Tính thế khử của cặp H_2O_2/H_2O.

Chứng minh rằng H_2O_2 tự phân huỷ theo phản ứng :



$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Nếu áp suất của oxi bằng 1 atm, tính nồng độ của H_2O_2 lúc cân bằng.

15. Tính thế của điện cực Ag/AgCl, KCl khi $[Cl^-] = 1$ mol/l biết $E^o_{Ag^+/Ag} = 0,7994V$, $T_{AgCl} = 1,8 . 10^{-10}$. Xác định chiều của dòng điện trong pin tạo thành bởi điện cực này và điện cực đồng tiêu chuẩn. Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong pin và tính hằng số cân bằng của phản ứng.

16. Xác định tính số tan của TlBr biết rằng pin tạo thành bởi điện cực Pb/Pb^{2+} (0,1M) và điện cực Tl/TlBr, Br^- (0,1M) có sức điện động bằng 0,443V. Cho $E^o_{Pb/Pb^{2+}} = -0,126V$, $E^o_{Tl/Tl^+} = -0,336V$.

17. Xác định tích số tan của AgBr biết rằng pin được tạo thành bởi điện cực hiđro tiêu chuẩn và điện cực Ag/AgBr, Br^- với $[Br^-] = 0,1M$ có sức điện động bằng 0,14V. Cho $E^o_{Ag/Ag^+} = 0,8V$.

18. Người ta cho đi qua dung dịch một muối vàng một điện lượng bằng điện lượng cần để kết tủa 2,158g bạc từ dung dịch $AgNO_3$. Khối lượng vàng kết tủa trên âm cực là 1,314g. Xác định đương lượng của vàng và hoá trị của vàng trong hợp chất bị điện phân. Cho Ag = 107,9 ; Au = 197,0.

19. Cho một điện lượng 0,2F đi qua ba dung dịch lần lượt chứa các ion Ag^+, Zn^{2+}, Fe^{3+}. Giả sử phản ứng duy nhất xảy ra ở âm cực là sự khử các ion kim loại về kim loại, xác định khối lượng của mỗi kim loại được giải phóng ở các dung dịch. Cho Ag = 108,9 ; Zn = 65,54 ; Fe = 56.

20. Người ta dùng dòng điện 15A để kết tủa Ni trong một bể mạ chứa $NiSO_4$. Ni và H_2 cùng được tạo thành ở âm cực. Biết rằng 60% điện lượng được dùng để giải phóng Ni.

a) Có bao nhiêu gam Ni sẽ kết tủa trên điện cực trong 1 giờ ?

b) Độ dày của lớp mạ là bao nhiêu cm nếu âm cực là một lá kim loại hình vuông, cạnh 4cm, và sự kết tủa xay ra trên hai mặt của lá kim loại. Biết khối lượng riêng của Ni là $8,9 g/cm^3$.

c) Xác định thể tích khí hiđro thoát ra ở điều kiện tiêu chuẩn.

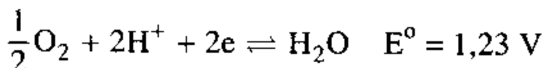
21. Cho :



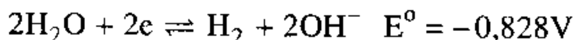
$K^+ + e \rightleftharpoons K \qquad E^o = -2,92 V$



$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^o = 0,535 V$



$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O \qquad E^o = 1,23 V$



$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \qquad E^o = -0,828V$

Biết quá thế của oxi và hiđro trên điện cực Pt nhẵn tương ứng bằng 0,5 và 0,4V.

a) Xác định sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch KI khi dùng điện cực Pt nhẵn. Viết phương trình phản ứng của quá trình điện phân.

b) Tính khối lượng chất thoát ra ở cực dương khi tiến hành điện phân trong 2 giờ bằng dòng điện cường độ 5A. Cho K = 39, I = 127, H = 1, O = 16.

ĐÁP SỐ BÀI TẬP CÁC CHƯƠNG

Chương I

1. C_2H_6S
2. $Mn_3O_4 . 3MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2\uparrow$
3. $U_3O_8 . U_3O_8 + qF_2 \rightarrow 3UF_6 + 4O_2$.
4. 165 ; Ho.
5. 133,3g ; 66,7g.
6. 506,1kg.
7. 1,429kg.
9. Flo (F).
10. a) C_2H_6 ; b) $CH_4 \approx C_2H_6$.
12. a) 2g hiđro ; b) 4g oxi ;

    c) thể tích lớn hơn vì có thêm rượu bị cuốn theo (giả thiết oxi tan rất ít trong rượu).
13. 50436,5 Pa.
14. CH_3Cl.
15. a) $M_{HBr} = 81$, do đó Br = 80.

    b) $M_{CH_x} = 16$, do đó x = 4, CH_4, suy ra C = 12

    c) $M_{Nx} = 28$, n = 2, N = 14.
16. C_3H_8.
17. 1,77*l*.
18. CH_5N.
19. ~ 95kg.
20. 108, 16.
21. 15, 25.

Chương II

1. $-$ 33717,3J/g.
2. 268405,7kJ.
3. 106,3kJ/mol.
4. + 131,34kJ/mol.
5. $-$ 228,49kJ/mol.
6. a) $-$ 3,1kJ ; b) 43,68kJ.
7. a) $-$727,79kJ/mol ; b) $-$ 235,42kJ/mol ; c) $-$ 200,53kJ/mol.
8. 45,19kJ/mol.
9. 346,32 kJ/mol.
11. 461,91 kJ/mol.
12. $-$125,52 kJ/mol.
13. a) 2014,18 kJ/molK ; b) 2076 kJ/mol.
14. 11,53 J/molK.
15. 63,36J/molK.
16. a) 293,5J/molK ; b) 301,6J/molK.
17. 152,379kJ/mol.
19. $T > 495,5K$.

Chương III

1. $K_c = 0,0406$; $K_p = 1,7412$; $\Delta G^o = -2408,42$J/mol.
2. a) 50 ; b) $5,99.10^5$Pa ;

   c) 0,11mol ; d) $P_{I_2} = P_{H_2} = 65896$Pa, $P_{HI} = 467262$Pa.
3. a) $x_{CO_2} = 0,234$; $x_{CO} = 0,766$.

   b) 0,936atm.

   c) 0,676atm.
4. $CuSO_4.5H_2O$ không lên hoa ; $CuSO_4.3H_2O$ là chất hút ẩm.
5. Kp(1123K) = 15,50 ; $\alpha = 0,74$.

6. $V = 3$

a) $4,48 \cdot 10^4$

b) $n_{SO_3} = 0$; $n_{SO_2} = 10,51mol$;

$n_{O_2} = 10,52mol$; $n_{N_2} = 84,12mol$.

c) $\alpha = 98\%$.

d) $\alpha' = 99\%$.

7. $n_{CO_2} = n_{CaO} = n_{CaCO_3} = 0,05mol$.

8. $\alpha = 0,635$; $K_p = 0,689$; $K'_p = 0,073$; $\Delta S = 188J/molK$.

9. $\alpha = 0,5$; 99mol.

10. $d = \dfrac{92}{29(1 + a)}$; $a = 1$.

11. $\alpha_1 = 0,20$; $K_{p_1} = 0,17$; $\alpha_2 = 0,93$; $K_{p_2} = 25,61$.

12. n(mol) : $CO_2(0,05)$; $CO(0,158)$;

$CaO(0,129)$; $CaCO_3(0,871)$; $C(0,921)$.

$V_\infty = 173,7l$.

13. $K_2 = \dfrac{(1 - xN)(2 - xN)}{xN(n - 1 - xN)}$ với x : phần mol của CO ; $N = n + 2$

$n > 6$ mol.

15. 1500K : $1,88 \cdot 10^{-6}$; 2000K : $1,04.10^{-3}$: $\Delta H^o = 315,05kJ/mol$.

16. a) 1% ; b) 4%.

Chương IV

1. Bậc riêng theo A : 1 ; bậc riêng theo B : 2 ; bậc tổng cộng : 3 ; $\vec{k} = 5.10^{-2}mol^{-2}l^2s^{-1}$.
2. 199,33 năm.
3. 520s.
4. a) $1,46.10^8$; b) 558.
5. a) 45s ; b) 1500s ; c) $0,33.10^6$; d) 1500s.

6. $1,06.10^{-3}$ $phút^{-1}$.
7. 10^{-4} s^{-1} ; 6931s.
8. Các bậc riêng đều bằng 2. k = 20 $mol^{-3}l^{3}s^{-1}$.
9. n = 2 ; k = 0,64 $mol^{-1}l$ $phút^{-1}$; $t_{1/2}$ = 31,25 phút.
10. E = 104,05kJ/mol ; γ = 3,747 ; 4.10^{4}s
11. n = 1 ; $k_1 = 1,65.10^{-5}$ $phút^{-1}$; $k_2 = 6,67.10^{-5}$ $phút^{-1}$;
E = 133,433kJ/mol.
12. –21kJ/mol.
13. 113,05 kJ/mol.
14. 229 kJ/mol.
15. 0,205J/s.

Chương V

1. 18,02M ; 36,04N.
2. 9,84mol.
3. 1,27ml.
4. 0,575g.
5. 3,77kPa.
6. 39611.
7. a) $4,1.10^{-4}$M ; b) $9,59.10^{-3}$M ; c) $1,75.10^{-5}$;
d) $1,94.10^{-5}$M ; e) $1,75.10^{-5}$M.
8. $4,29.10^{-2}$M.
9. $2,5.10^{-5}$
10. $2,37.10^{-3}$M.
11. $[H^+] = 5.10^{-2}$M ; $[CH_3COO^-] = 3,5 . 10^{-6}$M.
12. $5,9.10^{-3}$M.
13. $[H^+] = 1,31 . 10^{-4}$M ; $[OH^-] = 7,63.10^{-11}$M.
14. 6,89.
15. 2.10^{-3}.

16. a) 4,0 ; b) 4,8 ; c) 8,3 ; 11,5.

17. 1 đơn vị.

18. 4,75 ; 4,73 ; 4,77.

19. $1,16.10^{-12}$.

20. $4,5 \cdot 10^{-8}$M.

21. $1,88 \cdot 10^{-5}$M.

22. $1,27. 10^{-5}$M.

23. AgBr : $3,97 \cdot 10^{-7}$M ; AgSCN : $8,73 \cdot 10^{-7}$M.

Chương VI

4. Không được.

5. – 0,036V.

6. 1,70 V.

7. $[Zn^{2+}] = 0,1M$; $[Cu^{2+}] = 5,26 \cdot 10^{-39} \approx 0$.

8. 0,0355V ; nồng độ của mỗi ion bằng 0,15M ; Q = 4825C.

10. Không.

11. 0,014V ; 0,1335V.

12. 0,211V ; 20,36kJ/mol.

13. $K = 10^{40}$.

14. 1,77V ; $[H_2O_2] = 5. 10^{-19}$M.

15. 0,224V; $K_c = 2,09 \cdot 10^{23}$.

16. $3,55 \cdot 10^{-6}$.

17. $6,51 \cdot 10^{-13}$.

18. 65,67 ; 3.

19. Ag 21,6g ; Zn 6,554g ; Fe 3,73g.

20. 9,85g ; $3,46 \cdot 10^{-2}$cm ; 2,5*l* H_2.

21. $2KI + 2H_2O \rightarrow I_2 + H_2 + 2KOH$;

Sản phẩm : I_2, H_2 và KOH ; 47 ; 38g I_2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Didier R. Chimie générale, J.B. Baillière, Paris, 1981.
2. Ouahes R. Dévallez B. Chimie générale, OPU–SNED, Alger, 1981.
3. Mahan B.H. Thermodynamique chimique, Ediscience, Paris, 1969.
4. Hulin–Jung N., Klein J. Thermodynamique. Travaux dirigés, Hermann, Paris, 1972.
5. Campbell J.A. Chemical Systems. Energetics – Dynamics – Structure. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1970.
6. Grécias, P., Migeon J – P.Chimie. Cours et Tests d'application, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 1987.
7. Gray H.B., Haight G.P. Basie Principles of Chemistry. W.A. Benjamin, N.Y. – Amst. 1967.
8. Didier R., Exercices de chimie générale, J.B.Baillière, Paris, 1979.
9. C. Duboc – Chabanon, J. Lemerle Y. Le Roux, J. Talbot. Chimie, DEUG Scientifiques. Ecoles de Chimie.

   Armand Colin–Collection U. Paris 1987.
10. Le Système International d'Unité (SI). 5[e] Edition.

    Bureau International des Poid et Mesures. Paris 1985.
11. Rosenberg J.L. Chimie générale – Cours et Problèmes (Série Schaum).

    Ed. Mc Graw – Hill. Paris 1986.
12. Полинг Л. Общая химия, М., "Мир", 1974.
13. Слейбо У., Персонс Т., Общая химин, М., "Мир", 1974.
14. Карапетьянц М. Х., Введение в теорию хим. процессов, М., "Высшая школа", 1975.
15. Барнард А., Теоретические основы неорг. химии, М., "Мир", 1968.
16. Ноивков Г. И., Введение в неорганическую хиьию, Минск, ч. 1, 1973 ; ч. 2, 1974.
17. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия, М., "Высшая школа", 1981.
18. Н. Н. Павлов. Теоретические основы общей химии. М., "Высшая школа" 1978.

MỤC LỤC

Trang

Chương I

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ SỞ CỦA HOÁ HỌC

Chương II

CHIỀU HƯỚNG VÀ MỨC ĐỘ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC. CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC HOÁ HỌC

Chương III

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

Chương IV

TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Chương V

DUNG DỊCH

Chương VI

PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ, HOÁ HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung :

Phó Tổng Giám đốc kiêm Giám đốc NXBGD tại TP. Hà Nội

NGUYỄN XUÂN HOÀ

Biên tập lần đầu :

NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :

NGUYỄN THANH GIANG

Sửa bản in :

PHÒNG SỬA BẢN IN (NXBGD TẠI HÀ NỘI)

Trình bày bìa :

MINH HIỀN

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXBGD TẠI HÀ NỘI)

CƠ SỞ LÍ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Mã số : 7K015h8 – DAI

In 1.500 cuốn (QĐ : 10), khổ 14,5 x 20,5 cm. In tại Công ty CP In SGK tại TP. Hà Nội.

Địa chỉ : Tổ 60, thị trấn Đông Anh, Hà Nội.

Số ĐKKH xuất bản : 04 – 2008/CXB/237 – 1999/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 3 năm 2008.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ

HEVOBCO

25 HÀN THUYÊN – HÀ NỘI

Website : www.hevobco.com.vn





***Giá:* 23.000đ**